

UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA
Y
TERMODINAMICA APLICADA

**CONTAMINANTES ANTROPOGÉNICOS DEL MEDIO AMBIENTE:
COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE HERBICIDAS S-TRIAZÍNICOS.**

Tesis Doctoral presentada por
María José Higuera Camacho
Córdoba, Junio de 2003

Juan José Ruiz Sánchez, Catedrático y director del Departamento de Química Física y Termodinámica Aplicada, Universidad de Córdoba

INFORMA que este trabajo titulado “ *Contaminantes antropogénicos del medio ambiente: Comportamiento electroquímico de Herbicidas s-Triazínicos* “ presentado como Tesis Doctoral por la Licenciada María José Higuera Camacho, ha sido realizado en los laboratorios del Departamento de Química Física y Termodinámica Aplicada y reúne las condiciones exigidas según la legislación vigente.

Córdoba, 10 de Abril de 2003

Fdo: Juan José Ruiz Sánchez

José Miguel Rodríguez Mellado, Profesor Titular del Departamento de Química Física y Termodinámica Aplicada de la Universidad de Córdoba, Mercedes Ruiz Montoya, Profesora Titular del Departamento de Ingeniería Química, Química Física y Química Orgánica de la Universidad de Huelva y Rafael Marín Galvín, Profesor Honorífico de la Facultad de Ciencias de Córdoba

INFORMAN que este trabajo titulado “*Contaminantes antropogénicos del medio ambiente: Comportamiento electroquímico de Herbicidas s-Triazínicos*” presentado como Tesis Doctoral por la Licenciada María José Higuera Camacho, ha sido realizado en los laboratorios de este Departamento y reúne las condiciones exigidas según la legislación vigente.

Córdoba, 10 de Abril de 2003

Fdo: José Miguel Rodríguez Mellado

Fdo: Mercedes Ruiz Montoya

Fdo: Rafael Marín Galvín

Trabajo presentado para optar al grado
de Doctor en Ciencias Químicas

Fdo: María José Higuera Camacho

LOS DIRECTORES DEL TRABAJO

Fdo: José Miguel Rodríguez Mellado
Profesor Titular del Departamento de
Química Física y Termodinámica Aplicada
de la Universidad de Córdoba

Fdo: Mercedes Ruiz Montoya
Profesora Titular del Departamento de
Ingeniería Química, Química Física y
Química Orgánica de la
Universidad de Huelva

Fdo: Rafael Marín Galvín
Profesor Honorífico de la
Facultad de Ciencias de la
Universidad de Córdoba

INDICE

1. INTRODUCCIÓN	5
1.1 Antecedentes	7
1.2 Generalidades	14
1.3 Objeto del Trabajo	20
 2. MATERIALES Y METODOS	 21
2.1 Aparatos	23
2.2 Células y Electrodo	24
2.3 Reactivos y Disoluciones	25
2.4 Condiciones de trabajo	26
2.5 Tratamiento de datos	27
2.6 Deducción de relaciones i-E para mecanismos con procesos químicos intermedios a las transferencias electrónicas	30
 3. DERIVADOS CLORADOS: MECANISMO DE REDUCCIÓN	 41
3.1 Simazina	43
3.2 Propazina	53
3.3 Atrazina	62
3.4 Mecanismo de Reducción.	70

4. DERIVADOS CLORADOS: ADSORCIÓN	75
4.1 Simazina	77
4.2 Propazina	86
4.3 Atrazina	90
4.4 Estudio comparativo	93
 5. HERBICIDAS METIL-S- TRIAZÍNICOS.	 97
5.1 Herbicidas Metil-s-Triazínicos: Mecanismo de reducción	99
5.2 Herbicidas Metil-s-Triazínicos: Voltametría	120
Anexo I: Resultados Polarográficos	127
Anexo II: Resultados Voltamétricos	133
 6. CONCLUSIONES	 147
 7. TRABAJOS PUBLICADOS	 153
 8. BIBLIOGRAFÍA	 211

1.INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes.

Las triazinas fueron introducidas como herbicidas en 1954 [1]. El primer producto ensayado, la *clorazina*, se utilizó con éxito en la destrucción de la vegetación espontánea que crece en cultivos de algodón, tomate, maíz, cebollas, patatas o zanahorias. Posteriormente se han introducido otras triazinas con marcado carácter herbicida; entre ellas conviene señalar la *simazina*, ya que su utilización está muy extendida al ser utilizada en los olivares, la *atrazina*, *propazina* y la *prometona*. Todas ellas son selectivas y en contraste con los derivados de fenoxiácidos y carbamatos, no afectan la germinación de las semillas. La actividad más importante de las triazinas es la destrucción de plantas en los primeros estados de desarrollo, de diez a quince días después de la germinación. Las triazinas destruyen una amplia gama de hierbas tanto anuales como perennes; entre ellos podemos destacar la juncia, la ortiga, la verdolaga, la amapola o el trébol. También se utilizan para el control selectivo de algas y malas hierbas submarinas en estanques, acuarios, fuentes y torres de recirculación de agua.

Las triazinas no muestran ninguna actividad hormonal. Utilizando triazinas marcadas se ha comprobado que estos herbicidas penetran la cutícula de las hojas y se

mueven hacia la punta de las mismas, también se absorben en las raíces. La clorosis es el primer síntoma que manifiestan las plantas tratadas. Las triazinas interfieren el proceso de asimilación de CO_2 y la formación de almidón. Moreland y col. [2] comprobaron que la simazina reduce en un 50% la actividad fotoquímica de cloroplastos aislados de cebada. Los estudios llevados a cabo por Roth (1958) [1] sobre enzimas, para establecer la causa de la selectividad de las triazinas, le permitieron comprobar que las plantas resistentes poseen una alta actividad de peroxidasas, alto contenido en polifenoles y baja actividad de catalasas. Como consecuencia Roth propone que las triazinas alteran el potencial redox para que tenga lugar la función clorofílica de forma normal. En aquellas plantas en las que este potencial está regulado por la actividad de las catalasas, las triazinas resultan tóxicas; mientras que en las que lo regulan por polifenoles y peroxidasas, las triazinas son inocuas.

La extendida utilización de los herbicidas triazínicos en agricultura (especialmente de atrazina, simazina, cianazina y prometrina) posibilita su ingreso en el medio hídrico. Si bien su efecto toxicológico sobre el ser humano no es tan grave como el de otros pesticidas clorados y/o fosforados, sí lo puede ser su persistencia en el ambiente, motivada tanto por su baja solubilidad en agua como por alta retención por adsorción entre materiales carbonosos (carbón activo [3]), arcillas y consiguientemente, en el suelo y sedimentos de los cauces hídricos. La simazina fue el herbicida más utilizado en España en los años 80[4] y aparece en el *UK Red List Substances* en el cual están la mayoría de los herbicidas, insecticidas, disolventes y derivados de cloro que pueden ser encontrados en los cauces de los ríos y afluentes [5]. Por este motivo es necesaria la monitorización de simazina. Las técnicas más utilizadas para esta determinación han sido cromatográficas, espectrofotométricas y electroquímicas [6]. Pero la determinación de triazinas en muestras requiere su extracción en disolventes orgánicos, siendo los más utilizados el cloroformo, acetato de etilo o diclorometano.

La fitotoxicidad de los herbicidas aplicados al suelo, varía con el tipo de suelo. Los suelos ricos en materia orgánica requieren para la destrucción de malas hierbas, de 3 a 5 veces más simazina que los suelos arenosos. La solubilidad es otro de los factores que regulan el comportamiento de las triazinas en el suelo. La simazina se fija en las capas

superficiales del suelo y se arrastra con dificultad; en cambio, la atrazina y la propazina se arrastran fácilmente y por ello son adecuadas para la destrucción de malas hierbas perennes de raíces profundas.

Según el Comité de Expertos del IPCS [7] la simazina es una sustancia que puede ser peligrosa para el ambiente y debería prestarse atención especial a suelos y aguas. En la cadena alimentaria referida a los seres humanos tiene lugar bioacumulación, concretamente en aceites y frutas.

De los numerosos estudios de campo y de laboratorio realizados al respecto se ha comprobado que la persistencia en el tiempo, o la vida media de las atrazinas es más alta a medida que se ubican a mayores profundidades en el suelo [8,9], siendo la mineralización de estos compuestos más alta en los horizontes superiores del suelo que en otros inferiores. Estudios realizados Switzer y Rauser [10] durante los años 60, les llevaron a proponer la siguiente secuencia según la permanencia de diferentes herbicidas en el suelo :

Prometrón>Simazina>Atrazina>Propazina>Ipazina>Trietazina>Clorazina

Atrazina y simazina (dos de los herbicidas triazínicos más frecuentes) son microcontaminantes relativamente habituales en el medio hídrico, habiéndose detectado en cantidades que varían entre décimas de ng/l y más de 100 ng/l en aguas superficiales y subterráneas de Holanda [11] y en concentraciones máximas incluso superiores en Estados Unidos [12] donde se han llegado a medir más de 2.00 µg/l de atrazina, 0.88 µg/l de cianazina y cantidades inferiores de simazina, prometrina y derivados alquílicos de atrazinas [13,14] en aguas de la cuenca del Mississipi. En España, investigaciones llevadas a cabo en la cuenca del Llobregat (Barcelona) determinaron niveles de simazina y atrazina entre 0.5 y 20 ng/l [15].

La descomposición final de las triazinas en el suelo se debe a la hidrólisis catalizada por microorganismos y por la asimilación y descomposición por las plantas tolerantes, tales como el maíz. La hidrólisis está favorecida por la temperatura y humedad elevadas y por la materia orgánica.

La degradación química de atrazinas ha sido estudiada en laboratorio mediante sistemas de ozonización [16], irradiación UV catalizada con TiO_2 [17], con peróxido de hidrógeno [18] o Fe^{3+} [19], y recientemente mediante reacción con el reactivo Fenton [20]. En todos los casos se pudo comprobar que los radicales OH^\bullet intervenían decisivamente en el proceso de alquilación del compuesto triazínico. En el medio ambiente (suelos y aguas) se desarrolla también fotoquímicamente mediante irradiación UV [21], generando derivados alquilados, después de tiempos de vida media que oscilan entre algunas semanas e incluso años. No obstante, otros estudios de laboratorio han comprobado la generación de hidroxiatrazinas vía irradiación UV controlada [22], de forma casi exclusiva frente a los derivados alquilados, lo cual hace que la dinámica de degradación de atrazinas no esté totalmente dilucidada.

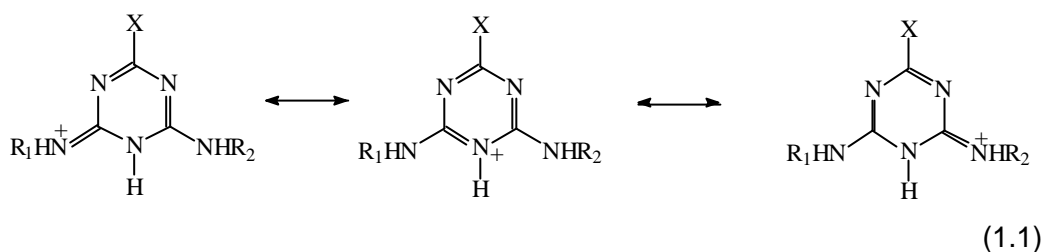
No existen muchas referencias en la bibliografía sobre el comportamiento electroquímico de estos herbicidas. Skopalova y Kotoucek [23] estudian una serie de s-triazinas (atrazina, terbutilazina, desmetrina, prometrina, terbutrina y metoprotrina) por voltametría de pulso diferencial.

Los compuestos triazínicos metiltioderivados dan un pico bien definido a pH ácido ($\text{pH} < 5$). Un aumento de pH conduce a una disminución del pico y éste desaparece a $\text{pH} > 6$.

La reducción de los compuestos cloroderivados se afecta no sólo por el pH, sino también por la concentración de compuesto. Observaron dos picos como resultado de la reducción electroquímica en medio fuertemente ácido ($\text{pH} < 2.8$) y para concentraciones inferiores a 1×10^{-5} M. Se pierde un pico con el aumento del pH y la reducción cesa a $\text{pH} > 3.5$. Para concentraciones superiores a 2×10^{-5} M sólo se encuentra un pico en el rango de pH en el que trabajaron.

También estudiaron el número de electrones intercambiados en el proceso de reducción, por culometría a potencial constante, de las disoluciones de tres compuestos: desmetrina, metoprotrina y atrazina. El número de electrones intercambiados fue cuatro en los tres casos al comparar la onda dc con la onda del bencilo. La altura total de la onda triazínica es dos veces la de la onda bielectrónica del bencilo, lo cual está de acuerdo con resultados anteriormente publicados [24].

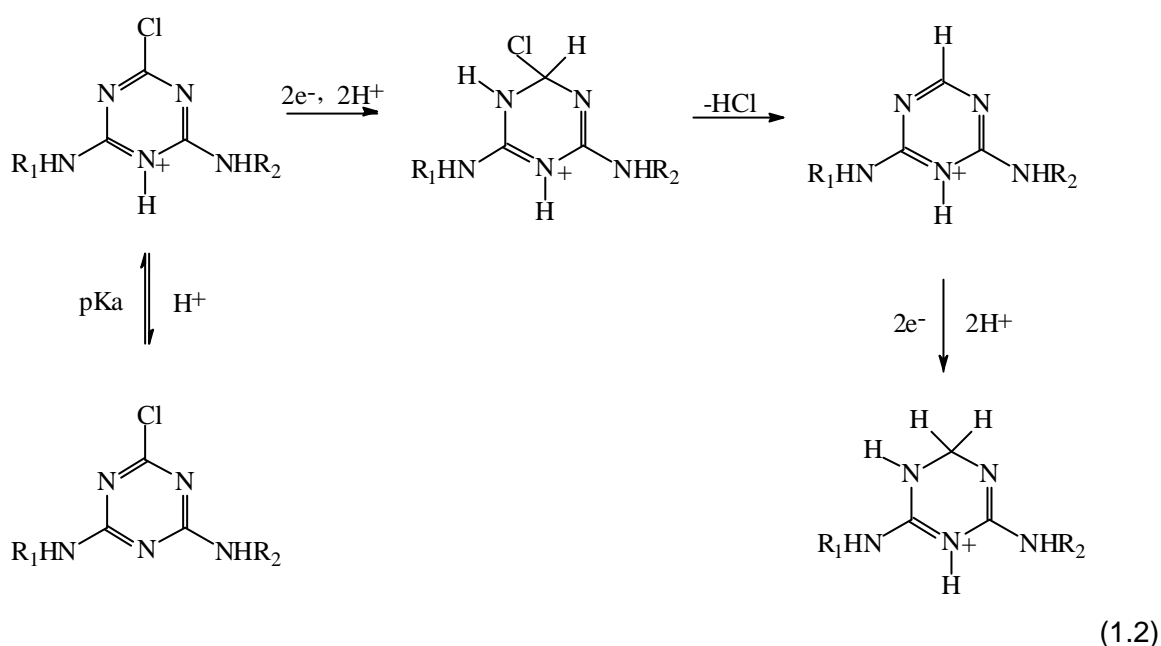
Para valores de $\text{pH} < \text{pK}_a$ la molécula triazínica se encuentra protonada y por efecto mesómero se estabiliza la parte opuesta al sustituyente electronegativo X facilitando la reducción en la vecindad de dicho sustituyente. La cantidad de la forma protonada es inferior al 1% a $\text{pH} > 4$ y $\text{pH} > 6$ para cloro y metiltioderivados respectivamente. La onda desaparece en la región de pH mencionada, lo que significa que sólo la forma protonada es reducida en el electrodo de mercurio.



En medio sulfúrico 0.05 M, los cloroderivados se reducen en dos pasos, cada uno correspondiente a una onda bielectrónica. Durante la reducción coulométrica de atrazina, encontraron la formación de iones cloruro. La onda anódica de los iones cloruro correspondía a la cantidad de atrazina reducida.

El mecanismo de reducción electroquímica que proponen para los cloroderivados es el siguiente: la primera onda se corresponde a la reducción bielectrónica de un doble enlace de anillo triazínico. Se forma un intermedio energéticamente inestable que se estabiliza con la pérdida de una molécula de HCl. Posteriormente se produce otra reducción bielectrónica del anillo responsable de la segunda onda.

Además del comportamiento electroquímico, observaron que todas las triazinas estudiadas presentan adsorción en la superficie del electrodo de mercurio. La presencia del compuesto origina la disminución del máximo electrocapilar, siendo ésta menos marcada para los cloroderivados. Debido a ello se puede suponer que son menos adsorbidos en la superficie del electrodo de mercurio que los metiltioderivados.



Gálvez *et al.* [6] determinaron simazina en agua de riego por técnicas electroquímicas, polarografía dp, utilizando emulsiones aceite-agua. El herbicida fue extraído en acetato de etilo y el extracto fue emulsionado. Al realizar el polarograma en este medio se observa que presenta mejores características analíticas, ya que la corriente de fondo es menor, que las obtenidas con el método tradicional a pH=2. Además, ésta metodología permite minimizar las posibles interferencias de otras sustancias

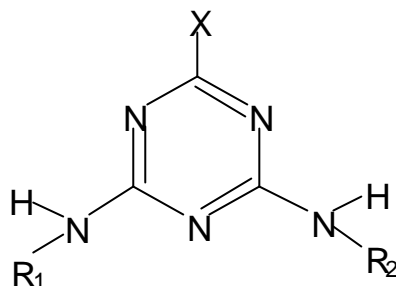
electroanalíticas presentes en el medio (p.e. iones metálicos). Utilizando DPP la simazina puede ser determinada en un rango de concentraciones de $8 \cdot 10^{-7}$ - $4 \cdot 10^{-5}$ mol l⁻¹, estando el límite de detección en $2.2 \cdot 10^{-7}$ mol l⁻¹. También estudiaron el efecto de otros herbicidas s-triazínicos en el pico de reducción de la simazina, pudiéndose realizar la resolución de los picos en todos los casos excepto en la propazina.

Para poner en relieve la bondad de este método, realizaron estudios de recuperación en agua de riego que contenían $4 \cdot 10^{-6}$ y $2 \cdot 10^{-5}$ mol.l⁻¹ de simazina, conduciendo a los siguientes resultados :

[Simazina]/mol l ⁻¹	% Recuperado
$(3.7 \pm 0.1) \cdot 10^{-6}$	93 \pm 3
$(1.92 \pm 0.05) \cdot 10^{-5}$	96 \pm 3

1.2 Generalidades.

La estructura los compuestos estudiados en este trabajo aparecen en la tabla adjunta:



Herbicida	X	R ₁	R ₂
Ametrina	S-CH ₃	CH ₃ - CH ₂ -	(CH ₃) ₂ - CH -
Atrazina	Cl	CH ₃ - CH ₂ -	(CH ₃) ₂ - CH -
Desmetrina	S-CH ₃	CH ₃ -	(CH ₃) ₂ - CH -
Dimetametrina	S-CH ₃	CH ₃ - CH ₂ -	(CH ₃) ₂ - CH - (CH ₃)CH -
Prometrina	S-CH ₃	(CH ₃) ₂ - CH -	(CH ₃) ₂ - CH -
Propazina	Cl	(CH ₃) ₂ - CH -	(CH ₃) ₂ - CH -
Simazina	Cl	CH ₃ - CH ₂ -	CH ₃ - CH ₂ -
Simetrina	S-CH ₃	CH ₃ - CH ₂ -	CH ₃ -CH ₂ -
Terbutrina	S-CH ₃	CH ₃ - CH ₂ -	(CH ₃) ₃ - C -

La descripción de las características físicas y químicas de cada uno de estos herbicidas así como su uso, la realizaremos a través de fichas técnicas. [19] [25].

Ametrina

Denominación científica: *2-etilamino, 4-isopropilamino,6-metiltio,1,3,5-triazina*

Denominación comercial: *Gesapax, Amesip, Ametrex*

Estado puro: *Sólido cristalino incoloro*

Peso molecular: 227.3

Punto de fusión: 84-85 °C

pKa: 4.1

Solubilidad: *Agua: 200 mg/l (25°C). Acetona: 500 g/l; Metanol: 450 g/l; Tolueno:400 g/l (20°C)*

Uso: *Cultivos de plátanos, piñas, cítricos, caña de azúcar, te, cacao y café.*

Comportamiento en suelo: *Degradación principalmente microbiana*

Atrazina.

Denominación científica: *6-cloro,2-etilamino, 4-isopropilamino,1,3,5-triazina*

Denominación comercial: *Vectal SC*

Estado puro: *Sólido cristalino incoloro*

Peso molecular: 215.7

Punto de fusión: 175.8 °C

pKa: 1.7

Solubilidad: *Agua: 33 mg/l (20°C);Acetona: 31 g/l; Metanol: 15 g/l; Tolueno: 6 g/l (a 25°C).*

Presentación: *Polvo humectable blanco grisáceo al 50%*

Uso: *Especialmente indicado en cultivos de maíz, caña de azúcar, café, vid y en huertos*

Toxicidad: *Baja. Los niveles de tolerancia permitidos en frutas y verduras son de 0.1, en cereales de 0.25 y en carne y huevos de 0.02 mg/kg*

Comportamiento en suelo: *Su actividad permanece en el suelo por un plazo de 35-50 días, aumentando en condiciones de frío y humedad.*

Desmetrina

Denominación científica: *2-isopropilamino,4- metilamino, 6-metiltio, 1,3,5-triazina*

Denominación comercial: *Desmetryn, Semeron.*

Estado puro: *Sólido cristalino ligeramente amarillento.*

Peso molecular: 213.3

Punto de fusión: 84-86 °C

pKa: 4

Solubilidad: *Agua: 580 mg/l); Metanol:300 g/kg; Acetona: 230 mg/kg; Tolueno: 200 g/kg (a 20°C)*

Presentación: *Polvos humectables con una riqueza entre el 25 y el 50%*

Uso: *Se recomienda su uso a las dos semanas de la siembra en cultivos de berzas, ajos, puerro, algunas coníferas y césped.*

Toxicidad: *Es baja tanto en el hombre como en animales de sangre caliente.*

Comportamiento en suelo: *Su actividad permanece en el suelo durante 3 meses aproximadamente..*

Dimetametrina.

Denominación científica: *2-etilamino,4-(1,2,-dimetil)propilamino-6-metiltio-1,3,5-triazina*

Denominación comercial: *Belclene 310*

Estado puro: *Sólido cristalino*

Peso molecular: 255.39

Punto de fusión: 65 °C

Solubilidad: *En agua 50mg/l (20°C)*

Uso: *Especialmente utilizado en cultivos de arroz (2-4 l/ha)*

Prometrina.

Denominación científica: *2,4-isopropilamino,6-metiltio,1,3,5-triazina*

Denominación comercial: *Prometryn, Gesagard, Caparol.*

Estado puro: *Sólido blanco cristalino*

Peso molecular: *241.4*

Punto de fusión: *118-120 °C*

pKa: *4.1*

Solubilidad: *Agua: 33 mg/l; Acetona: 300g/l; Etanol: 140 g/l; Tolueno: 200 g/l (a 25°C)*

Presentación: *Polvos humectables al 50%*

Uso: *Se utiliza en cultivos de algodón, girasol, algunas legumbres y patatas.*

Toxicidad: *Tanto las patatas como las zanahorias , no pueden ser consumidos hasta 3 meses después de ser fumigados con este herbicida*

Comportamiento en suelo: *Su efecto persiste durante aproximadamente 3 meses y su degradación es microbiana y dura entre 40-70 días.*

Propazina.

Denominación científica: *2-cloro 4,6-di(isopropilamino),1,3,5-triazina*

Denominación comercial: *Gesamil, Milogard*

Estado puro: *Sólido blanco cristalino.*

Peso molecular: *229.7*

Punto de fusión: *212-214 °C*

pKa: *1.7*

Solubilidad: *Agua: 5 mg/ l; Eter etílico: 5g/kg; Benzeno y Tolueno: 6.2 g/kg (a 20°C)*

Presentación: *Polvo humectable al 50%*

Uso: *Se incorpora al suelo durante la germinación. Está especialmente indicado en cultivos de zanahorias o sorgo.*

Toxicidad: *Su toxicidad tanto en los seres humanos como en animales de sangre caliente es baja. No se toleran residuos de propazina en zanahorias.*

Comportamiento en suelo: *Su degradación en el suelo dura entre 80-100 días.*

Simazina.

Denominación científica: *6-cloro, 2, 4 -dietilamino, 1,3,5-triazina.*

Denominación comercial: *Simadex, Primatol S, Gesatop.*

Estado puro: *Sólido blanco cristalino.*

Peso molecular: *201.7*

Punto de fusión: *225-227 °C*

pKa: *1.7*

Solubilidad: *Agua: 6.2 mg/l (20°C); Etanol: 570 mg/l; Acetona: 1500 mg/l; Tolueno: 130 mg/l (25°C)*

Presentación: *Polvos humectables con una riqueza entre el 50 y el 80%. y también en forma de gránulos al 10% y al 5%*

Uso: *El principal uso de la simazina es el olivar*

Toxicidad: *Durante su manipulación y uso hay que tener la precaución de no inhalarla. Para descontaminar los utensilios que han estado en contacto con este herbicida basta lavarlos con agua*

Comportamiento en suelo: *Es posible encontrar restos de simazina muchos meses después de su uso. La degradación es principalmente microbiana y dura entre 80 y 100 días.*

Simetrina.

Denominación científica: *2,4 dietilamino, 6-metiltio, 1,3,5-triazina*

Denominación comercial: *Contraven, Counter, Cyanater.*

Estado puro: *Sólido cristalino incoloro.*

Peso molecular: *213.3*

Punto de fusión: *82-83 °C*

Solubilidad: *Agua: 450 mg/l (25°C)*

Uso: *Cultivos de plátanos y remolacha*

Comportamiento en suelo: *El tiempo de vida media de este herbicida en el suelo es de 9 a 27 días.*

Terbutrina.

Denominación científica: *2-etilamino, 4-terbutilamino,6-metiltio,1,3,5-triazina*

Denominación comercial: *Igran, Prebane.*

Estado puro: *Sólido blanco cristalino*

Peso molecular: *241.4*

Punto de fusión: *104-105 °C*

pKa: *4.3*

Solubilidad: *Agua 22 mg/l; Acetona y Metanol: 220 g/l; Tolueno: 45 g/l (20°C)*

Presentación: *Polvos humectables al 50%*

Uso: *Su uso está indicado en plantaciones de hierbas aromáticas coma lavanda, o en cultivos de legumbres, patatas, cereales y cítricos.*

Toxicidad: *Es baja tanto para animales de sangre caliente como para humanos.*

Comportamiento en suelo: *Su actividad permanece entre 3 y 10 semanas dependiendo de la aplicación realizada, el tipo de suelo y el clima.*

1.3 Objeto del trabajo.

En el presente trabajo, enmarcado dentro de una línea de investigación del Grupo de investigación Electroquímica Molecular, integrado en el Departamento de Química Física y Termodinámica Aplicada de la Universidad de Córdoba, se abordará el estudio del comportamiento electroquímico en reducción de estos herbicidas s-tiazínicos, empleándose las técnicas de polarografía en corriente continua (dc) y polarografía diferencial de pulso (DP) así como la voltametría de barrido lineal de potencial. Se establecerá la influencia de las condiciones experimentales como pH, concentración de reactivo, etc., sobre los parámetros polarográficos y voltamétricos. Para ver la posible adsorción de estos compuestos en el electrodo de gotas de mercurio se trazarán curvas electrocapilares y se estudiará el efecto de las diferentes variables experimentales sobre los registros voltamétricos. También se propondrán mecanismos de reacción acordes con los resultados obtenidos, así como con la información aportada en la bibliografía.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Aparatos

Los registros de polarografía dc y DP se han realizado utilizando un sistema electroquímico computerizado SEA 1210 de la casa CAEM, provisto de un sistema de control de tiempo de goteo. Este sistema se utilizó también para la medida de las curvas electrocapilares. Los registros voltamétricos se realizaron con un potenciostato-generador INELECSA modelo PDC100 con compensación de caída ohmica, conectado a un microprocesador a través de una tarjeta de adquisición AD/DA rápida de 12 bits, y con un equipo AUTOLAB (Eco Chemie modelo PGSTAT 20) conectado a un PC con el software (GPES 4.8 para windows) para el control y tratamiento de las experiencias realizadas.

La constancia de la temperatura en la célula se consigue mediante el uso de termostatos de recirculación SELECTA modelos Termotronic 3000389 y Frigiterm-10 con una precisión de ± 0.1 °C.

Las medidas de pH se llevaron a cabo con un pH-metro Crison micro-pH 2001, y también con un CRISON BASIC 20 con electrodo de vidrio CRISON 52-01, en ambos casos la sensibilidad fue de 0.01 unidades de pH y la precisión de ± 0.01 . La calibración se realizó previamente con disoluciones tamponadas comerciales de pH 7.02, 4.00 y 2.00.

Para las pesadas se utilizó una Balanza Sartorius proporciona una precisión de ± 0.00001 gramos y una Balanza analítica de precisión METTLER TOLEDO AB104. Sensibilidad 0.1 mg

2.2 Células y Electrodos

Las células utilizadas se encontraban provistas de una camisa termostática en todos los casos.

Para la obtención de registros en polarografía dc y DP se utilizó un capilar de mercurio Metrohm 6.1220.000 a circuito abierto y a una altura del depósito de Hg de 60 cm. El tiempo de goteo fue regulado a 1s. Para los registros It se utilizó un capilar de Hg Metrohm 6.1222.000 también a circuito abierto y a una altura del depósito de Hg de 60 cm.

Para las medias de voltametría se utilizó un HMDE procedente de Mineral (Polonia). Para el calibrado de este electrodo, se realizó un estudio voltamétrico con una disolución de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ en H_2SO_4 0.1 M, de la que conocemos su coeficiente de difusión, variando el tamaño de la gota entre 6 y 18 divisiones.

$$D(\text{Cd}^{+2}, \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 0.1M}) = 8.12 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

A partir del análisis de convolución de los voltagramas obtenidos y basándonos en la relación entre I_L y D que se da al final de este apartado, podemos obtener la siguiente expresión para nuestro electrodo:

$$A = 4.15 \cdot 10^{-3} + 5.35 \cdot 10^{-4} \cdot N^0 \text{ divisiones} \quad (2.1)$$

Como electrodos auxiliares y de referencia se usaron electrodos de platino Methrom Pt-EA 285 y de Ag/AgCl/KCl Metrohm 6.0724.140, respectivamente.

En todas las experiencias de voltametría realizadas con el Autolab, se utilizó como electrodo de trabajo un electrodo de gota de mercurio estática (SMDE) (Metrohm 663 VA Stand) de 0.43 mm^2 de superficie. Las medidas de potencial se realizaron tomando como referencia un electrodo de plata/cloruro de plata cuyo electrolito era una disolución de cloruro de potasio 3 M: $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{KCl (3M)}$ y como contraelectrodo se empleó uno de carbono vitrificado.

2.3 Reactivos y Disoluciones

Se han utilizado reactivos de calidad analítica. Los herbicidas eran estándares de HPLC adquiridos en la casa POLYSCIENCE, el etanol de la casa PANREAC y el resto de los reactivos procedían de la firma MERCK. Como electrolito soporte se usaron disoluciones de ácido sulfúrico de concentración variable para $\text{pH} \leq 1$. En el rango de pH comprendido entre 1 y 5 se utilizó una disolución reguladora de ácido acético y ácido fosfórico, 0.1 M en ambos componentes. El pH se ajustó con NaOH y HCl. La fuerza iónica se fijó a 0.3 M con cloruro sódico sólido.

Las disoluciones madre de los herbicidas se realizaron en etanol puro, debido a la baja solubilidad de estos compuestos en agua [25], y se almacenaron a 4 °C, reservándolas de la luz solar para evitar su posible descomposición. Se estudió la estabilidad de las disoluciones madre y se comprobó que no se alteraban con el tiempo si se mantenían en el refrigerador a dicha temperatura, al menos durante dos meses.

La concentración de trabajo variaba según el herbicida estudiado en cada caso:

Atrazina	$1.79 \cdot 10^{-4}$ M
Propazina	$2 \cdot 10^{-4}$ M
Simazina	$6.5 \cdot 10^{-5}$ M
Ametrina	$9.84 \cdot 10^{-5}$ M
Desmetrina	$2 \cdot 10^{-4}$ M
Dimetametrina	$1.12 \cdot 10^{-4}$ M
Prometrina	$6.74 \cdot 10^{-5}$ M
Simetrina	$1 \cdot 10^{-4}$ M
Terbutrina	$1 \cdot 10^{-4}$ M

Estas concentraciones variaban en el caso de los estudios realizados variando la concentración de reactivo.

Debido a los problemas de solubilidad de estos compuestos, se trabajó a una concentración de etanol que variaba según el herbicida estudiado en cada caso. Así, salvo estudios específicos en los que se observaba el efecto de este disolvente, las concentraciones de etanol utilizadas fueron:

Atrazina	8%
Propazina	2%
Simazina	20%
Ametrina	1-2%
Desmetrina	20%
Dimetametrina	1-2%
Prometrina	20%
Simetrina	1-2%
Terbutrina	2%

El mercurio que utilizamos se lavó previamente con una disolución de ácido nítrico al 5% y a continuación con agua destilada durante varios días. Posteriormente se sometió a procesos de filtración, secado y destilación, este último tres veces.

2.4 Condiciones de trabajo

Las medidas electroquímicas se llevaron a cabo a 25°C y siempre después de eliminar el oxígeno disuelto, para lo cual se hizo pasar a través de la disolución una corriente de nitrógeno C50 procedente de Carburos Metálicos, durante un tiempo de diez a quince minutos. Todas las medidas se realizaron en atmósfera inerte de este gas.

En polarografía dc y DP el tiempo de goteo se ajustó a 1s y se trabajó a una velocidad de barrido de 2 mVs^{-1} . En polarografía DP los pulsos tenían una amplitud de -15mV y una duración de 50ms.

2.5 Tratamiento de datos

El control y adquisición de los datos en voltametría, se realizó mediante programas escritos en Quick Basic posteriormente compilados. El análisis de todos los datos, tanto de polarografía como de voltametría se llevó a cabo con un programa escrito en Microsoft Visual Basic 6 y posteriormente compilado. El análisis se realizó a partir de ficheros donde se almacenaban los datos de potencial-intensidad. Este programa permite el alisado de los datos, restado de ficheros, extrapolación de líneas de base y análisis de los datos.

El análisis de los datos i - E en polarografía diferencial de pulso se realizó usando un método de ajuste descrito previamente [26, 28], que consiste en la minimización de la suma de los valores de los cuadrados de las desviaciones entre los valores teóricos y experimentales, variando los diferentes parámetros que aparecen en las ecuaciones correspondientes a cada proceso. Se elige el conjunto de parámetros que conducen a una varianza mínima.

Las ecuaciones utilizadas han sido las correspondientes a procesos de primer orden:

$$I = 4I_p \frac{L}{(1+L)^2} \quad (2.1)$$

donde $I = \Delta i / \Delta E$, $L = \exp\left[-(E - E_p) / b\right]$, I_p y E_p son la intensidad y el potencial de pico respectivamente y b es un término que coincide con la pendiente del análisis logarítmico. Los valores de E_p e I_p están relacionados con los de $E_{1/2}$ e i_L [26,28].

Los barridos de ida de los voltagramas cíclicos se pueden analizar con la ecuaciones correspondientes a la “voltametría de convolución” introducida inicialmente por Savéant y sus colaboradores [29,30] y desarrollada posteriormente por éstos y otros autores [31,34]. En este método se calculan directamente de las curvas experimentales corriente-tiempo las integrales de convolución del tipo :

$$I = \pi^{-1/2} \int_0^t \frac{i(v)}{(i-v)^{1/2}} dv \quad (2.2)$$

donde v es una variable de integración y t está relacionado con el potencial a través de la velocidad de barrido.

Las principales ventajas de este análisis frente a un análisis convencional son, en primer lugar, que se utilizan todos los datos de las curvas iE y no solo los valores característicos como E_p , i_p y anchura de pico, con lo que la precisión en la diagnosis de mecanismos es mayor. En segundo lugar, se elimina la necesidad del conocimiento a priori del mecanismo de reacción para poder comparar datos teóricos y resultados experimentales [39].

La dependencia de I con el potencial para procesos regidos por difusiones análoga a la obtenida para las curvas $i-E$ en polarografía dc o normal de pulso, esto es, se obtiene una curva sigmoidea que presenta un valor límite, I_L , a potenciales suficientemente alejados del potencial de onda media [30,32,33] :

$$I_L = nFAC_0D^{1/2} \quad (2.3)$$

Aunque para un proceso reversible en la ecuación de la onda aparecen sólo las corrientes convolucionadas, cuando hay transferencias irreversibles o etapas químicas acopladas con las transferencias, las ecuaciones de las ondas incluyen tanto la corriente experimental, i , como la corriente convolucionada, I [30]. Esto permite establecer criterios de diagnóstico basados en análisis logarítmicos según ecuaciones del tipo [30] :

$$E = E_{1/2} + b \ln f(i, I) \quad (2.4)$$

Las expresiones de $E_{1/2}$, b y $f(i, l)$ para procesos de primer orden de dan en la Tabla 2. 1:

Tabla 2.1. Criterios de diagnóstico en voltametría de convolución para procesos de primer orden extraídos de la referencia [30]

Proceso	$f(i, l)$	$E_{1/2}$	b
E_r	$\frac{l_L - l}{l}$	E'_0	$\frac{RT}{nF}$
E_i	$\frac{l_L - l}{i}$	$E'_0 + \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{k_f^0}{D^{1/2}}$	$\frac{RT}{\alpha nF}$
$E_r C_i$	$\frac{l_L - l}{i}$	$E'_0 + \frac{RT}{2nF} \ln k$	$\frac{RT}{nF}$

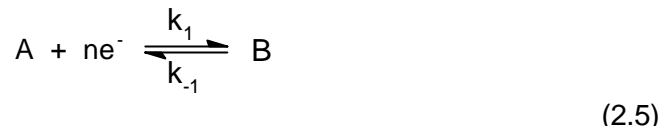
k_f^0 : constante de velocidad de la transferencia a potencial cero

k : constante de velocidad de la etapa química

Como puede verse en esta tabla los valores de $E_{1/2}$ son independientes de la velocidad de barrido, mientras que para los dos últimos casos los potenciales de pico de los voltagramas sí dependen de esta variable [39]. Esto se debe a que i e l tienen distintas dimensiones y no varían de la misma forma con la velocidad de barrido [30].

2.6 Deducción de relaciones i-E para mecanismos con procesos químicos intermedios a las transferencias electrónicas.

En este apartado se describe someramente el método para deducir relaciones i-E. En primer lugar consideraremos un proceso electroquímico simple, sin etapas químicas ligadas a él:



Para las concentraciones de A o B (C_A y C_B) o cualquier combinación lineal de concentraciones que no dependa de ninguna reacción química, C, la ecuación de difusión lineal convectiva desde o hacia un electrodo plano que se expande es, en ausencia de migración [33-37]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{2x}{3t} \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.6)$$

siendo t el tiempo, x la distancia al electrodo, y D el coeficiente de difusión.

Para resolver la ecuación anterior, utilizaremos la aproximación de estado estacionario, esto es, $\partial C / \partial t = 0$, y la aproximación de la capa de difusión lineal de Nernst haciendo el cambio [33-37]:

$$y = \frac{1}{\delta} \int_0^x \exp\left(-\frac{x^2}{3Dt}\right) dx \quad (2.7)$$

siendo $\delta = (3\pi Dt/7)^{1/2}$ el espesor de la capa de difusión en polarografía.

El rango de variabilidad de la *distancia reducida*, y (en términos estrictamente matemáticos, su recorrido) es el intervalo $[0, 1]$ que se corresponde con el $[0, \infty]$ de la variable x . Utilizaremos además las concentraciones reducidas, esto es, el cociente entre C y su valor en el seno de la disolución, C^0 :

$$c = C / C^0$$

De esta forma, c también varía entre cero y uno y la ecuación diferencial queda:

$$\frac{d^2 c}{dy^2} = 0 \quad (2.8)$$

Llamando C^0 a la suma de las concentraciones de A y B en el seno de la disolución, $a=C_A/C^0$ y $b=C_B/C^0$, Para la reacción que nos ocupa se tiene que en la superficie del electrodo los flujos están relacionados con la corriente farádica mediante:

$$\left(\frac{da}{dy}\right)_{y=0} = -\left(\frac{db}{dy}\right)_{y=0} = \frac{i}{i_D} = I \quad (2.9)$$

con $i_D=nFAC^0/\delta$

donde F es el Faraday y A es el área del electrodo.

Integrando las ecuaciones de flujo se llega fácilmente a las siguientes expresiones válidas en la superficie del electrodo (o sea, $y=0$) y de acuerdo con las aproximaciones realizadas:

$$I = 1-a$$

$$I = b$$

Por otra parte, la ecuación de Butler-Volmer queda con nuestras variables:

$$I = \lambda_f (a - b\theta) \quad (2.10)$$

$$\text{Siendo } \lambda_f = \frac{k_f \delta}{D} = \frac{k_f^0 \delta \exp\left(-\frac{\alpha n F (E - E^0)}{RT}\right)}{D} \quad (2.11)$$

$$\theta = \exp\left[\frac{nF}{RT} (E - E^0)\right] \quad (2.12)$$

A partir de estas expresiones se puede obtener la relación i - E - t .

Cuando la especie a considerar participa en una o varias reacciones químicas homogéneas se incluye un término que da cuenta de ello en la ecuación de transporte de masa. Si las reacciones son de primer orden los términos adicionales correspondientes están formados por el producto de la constante de velocidad, k_i , por la concentración de especie, C_i . En nuestro sistema de variables adimensionales efectuaremos el cambio:

$$\lambda_i = \frac{3\pi t}{7} k_i \quad (2.13)$$

Así pues, si el proceso se encuentra complicado con una reacción química en la que interviene, por ejemplo, la especie A se tiene que:

$$\frac{d^2 a}{dy^2} = \pm \lambda a \quad (2.14)$$

donde los signos positivo y negativo indican aparición y desaparición de A, respectivamente.

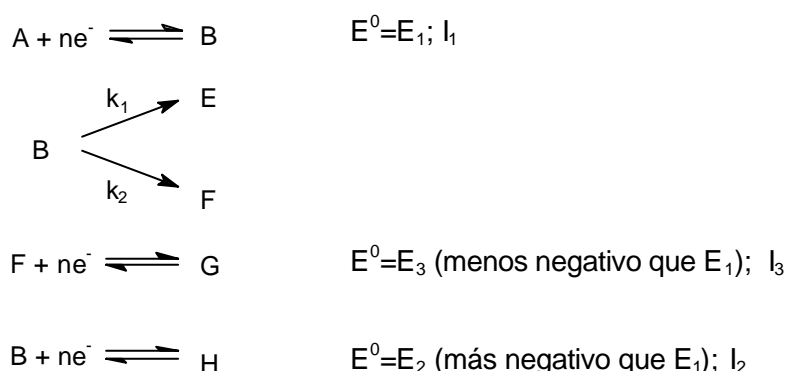
Si las reacciones no son extremadamente rápidas o extremadamente lentas, para las especies que participan en reacciones químicas y transferencias se puede utilizar la aproximación del espesor de la capa de reacción [33-37] en la que se supone que el equilibrio químico está desplazado sólo en un espesor r mucho menor que el espesor de difusión. A $x > r$ se establece el equilibrio químico y el transporte se realiza únicamente por difusión; a distancias al electrodo menores que r el gradiente de difusión puede despreciarse frente al desplazamiento del equilibrio.

En las condiciones enunciadas, la solución de la ecuación anterior (con el signo positivo de λ) puede escribirse:

$$\left(\frac{da}{dy} \right)_{y=0} = \lambda^{1/2} a \quad (2.15)$$

Con estas expresiones se procederá a continuación a deducir las relaciones i-E en polarografía dc para dos procesos.

a) Mecanismo E(CC)(EE)



La transferencia electrónica que implica a la especie F se daría a potenciales menos negativos que la primera transferencia electrónica, con lo que ambos procesos darán lugar a una única onda (*primera onda*) de intensidad $I = I_1 + I_3$. La transferencia electrónica que implica a la especie B se daría a potenciales más negativos, dando lugar a la *segunda onda* de intensidad I_2 .

Las ecuaciones de transporte de masa para este proceso quedarán como sigue:

$$\begin{aligned} \frac{d^2 a}{dy^2} &= 0 & \frac{d^2 g}{dy^2} &= 0 & \frac{d^2 h}{dy^2} &= 0 \\ \frac{d^2 b}{dy^2} &= (\lambda_1 + \lambda_2)b & \frac{d^2 e}{dy^2} &= -\lambda_1 b & \frac{d^2 f}{dy^2} &= -\lambda_2 b \end{aligned} \quad (2.16)$$

Además se deben considerar:

$$I_1 = \left(\frac{da}{dy} \right)_{y=0} = - \left(\frac{db}{dy} \right)_{y=0} \quad I_3 = \left(\frac{df}{dy} \right)_{y=0} = - \left(\frac{dg}{dy} \right)_{y=0} \quad I_2 = \left(\frac{db}{dy} \right)_{y=0} = - \left(\frac{dh}{dy} \right)_{y=0} \quad (2.17)$$

La integración de la ecuación de transporte de masa para b lleva a:

$$- \left(\frac{db}{dy} \right)_{y=0} = (\lambda_1 + \lambda_2)^{1/2} b = I_1 \quad (2.18)$$

Además podemos escribir

$$\int_{-l_1}^0 d \left(\frac{db}{dy} \right) = (\lambda_1 + \lambda_2) \int_0^1 b dy = I_1 \quad (2.19)$$

Paralelamente tenemos

$$\int_{l_3}^0 d \left(\frac{df}{dy} \right) = -\lambda_2 \int_0^1 b dy = -I_3 \quad (2.20)$$

Con lo cual se puede escribir:
$$I_3 = \frac{\lambda_2}{\lambda_1 + \lambda_2} I_1 \quad (2.21)$$

Si combinamos las ecuaciones de transporte de masa para las especies implicadas en las reacciones químicas tenemos:

$$\frac{d^2(b + e + f)}{dy^2} = 0 \quad (2.22)$$

cuya integración lleva a

$$(b_0 + e_0 + f_0) - (b + e + f) = \left(\frac{db}{dy} \right)_{y=0} + \left(\frac{de}{dy} \right)_{y=0} + \left(\frac{df}{dy} \right)_{y=0} \quad (2.23)$$

Como suponemos que sólo partimos de especie a , todas las concentraciones iniciales son cero excepto a_0 que vale 1. Así,

$$b + e + f = I_1 - I_2 - I_3 \quad (2.24)$$

(Lo que es equivalente a decir que la suma de las concentraciones de todas las especies se conserva).

A los potenciales de la primera onda, supondremos que no se da la segunda, por lo que $I_2=0$. Por tanto, la corriente correspondiente a la primera onda es:

$$I = \left(1 + \frac{\lambda_2}{\lambda_1 + \lambda_2} \right) I_1 \quad (2.25)$$

La ecuación de Butler-Volmer para la primera etapa es

$$I_1 = \lambda_{fa}(a - b\vartheta_a) = \lambda_{fa} \left[1 - I_1 - \vartheta_a \frac{I_1}{(\lambda_1 + \lambda_2)^{1/2}} \right] \quad (2.26)$$

con lo que

$$I = \frac{1 + \frac{\lambda_2}{\lambda_1 + \lambda_2}}{1 + \frac{1}{\lambda_{fa}} + \frac{\vartheta_a}{(\lambda_1 + \lambda_2)^{1/2}}} \quad (2.27)$$

De esta ecuación se puede deducir que en condiciones límite

$$I_L = 1 + \frac{\lambda_2}{\lambda_1 + \lambda_2} \quad (2.28)$$

$$\text{y por tanto } \frac{I_L - I}{I} = \frac{1}{\lambda_{fa}} + \frac{\vartheta_a}{(\lambda_1 + \lambda_2)^{1/2}} \quad (2.29)$$

Si suponemos que la primera etapa es reversible, $\frac{1}{\lambda_{fa}} \rightarrow 0$, con lo que

$$\frac{i_L - i}{i} = \frac{\vartheta_a}{(\lambda_1 + \lambda_2)^{1/2}} \quad (2.30)$$

Tomando logaritmos, la ecuación I-E queda:

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_L - i}{i} \quad (2.31)$$

$$E_{1/2} = E_0 + \frac{RT}{2nF} \ln \frac{3\pi t}{7} + \frac{RT}{2nF} \ln(k_1 + k_2) \quad (2.32)$$

donde se usan las constantes reales en lugar de las adimensionales.

Para obtener la ecuación correspondiente a la segunda onda supondremos que se establece el estado estacionario para las especies implicadas en las reacciones químicas (lo que equivale a suponer que son relativamente rápidas), con lo que

$$\frac{e}{f} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \frac{k_1}{k_2} \quad (2.33)$$

A los potenciales de la segunda onda $i_2 \neq 0$. Considerando las expresiones que hemos obtenido para b e i_3 , tenemos

$$e = \frac{\lambda_1^2}{(\lambda_1 + \lambda_2)^2} \left[1 - \frac{1}{(\lambda_1 + \lambda_2)^{1/2}} \right] i_1 - \frac{\lambda_1}{\lambda_1 + \lambda_2} i_2 \quad (2.34)$$

A los potenciales de la segunda onda, la primera transferencia se encuentra en condiciones límite, esto es, $i_1 = 1$. Además, si las reacciones son relativamente rápidas el corchete se puede aproximar a la unidad, con lo que:

$$e = \frac{\lambda_1^2}{(\lambda_1 + \lambda_2)^2} - \frac{\lambda_1}{\lambda_1 + \lambda_2} i_2 \quad (2.35)$$

La ecuación de Butler-Volmer para la reducción de E es

$$I_2 = \lambda_{fb}(e - h\vartheta_e) = \lambda_{fb} \left[\frac{\lambda_1^2}{(\lambda_1 + \lambda_2)^2} - \frac{\lambda_1}{\lambda_1 + \lambda_2} I_2 - I_2 \vartheta_e \right] \quad (2.36)$$

$$I_2 = \frac{\frac{\lambda_1}{\lambda_1 + \lambda_2}}{1 + \frac{\lambda_1}{\lambda_1 + \lambda_2} \frac{1}{\lambda_{fb}} + \frac{\lambda_1}{\lambda_1 + \lambda_2} \vartheta_e} \quad (2.37)$$

En condiciones límite tenemos:

$$I_{2L} = \frac{\lambda_1}{\lambda_1 + \lambda_2} \quad (2.38)$$

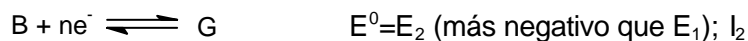
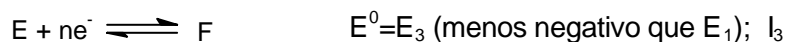
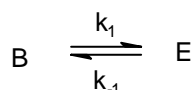
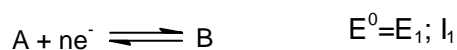
Así $I_L + I_{2L} = 2$, esto es, la corriente límite total equivale al paso de 2n electrones, como cabe esperar a la vista del proceso global.

La relación I-E para la segunda onda queda:

$$\frac{I_{2L} - I_2}{I_2} = \frac{\lambda_1}{\lambda_1 + \lambda_2} \frac{1}{\lambda_{fb}} + \frac{\lambda_1}{\lambda_1 + \lambda_2} \vartheta_e \quad (2.39)$$

Con lo que el análisis logarítmico de la onda sería lineal tanto en el caso reversible como irreversible, con las pendientes habituales para estos procesos (que denominaremos *b*) y los potenciales de onda media desplazados la cantidad $b \cdot \ln[I_1/(I_1 + I_2)]$.

b) Mecanismo EC(E)



La transferencia electrónica que implica a la especie E se daría a potenciales menos negativos que la primera transferencia electrónica, con lo que ambos procesos darán lugar a una única onda (*primera onda*) de intensidad $I=I_1+I_3$. La transferencia electrónica que implica a la especie B se daría a potenciales más negativos, dando lugar a la *segunda onda* de intensidad I_2 .

Las ecuaciones de transporte de masa para este proceso quedarán como sigue:

$$\frac{d^2a}{dy^2} = 0 \quad \frac{d^2f}{dy^2} = 0 \quad \frac{d^2g}{dy^2} = 0 \quad (2.40)$$

$$\frac{d^2b}{dy^2} = \lambda_1 b - \lambda_{-1} e \quad \frac{d^2e}{dy^2} = -(\lambda_1 b - \lambda_{-1} e) \quad (2.41)$$

Además se deben considerar:

$$I_1 = \left(\frac{da}{dy} \right)_{y=0} \quad \left(\frac{db}{dy} \right)_{y=0} = I_2 - I_1 \quad (2.42)$$

$$I_2 = - \left(\frac{dg}{dy} \right)_{y=0} \quad I_3 = \left(\frac{de}{dy} \right)_{y=0} = - \left(\frac{df}{dy} \right)_{y=0} \quad (2.43)$$

De nuevo, si combinamos las ecuaciones de transporte de masa para las especies implicadas en la reacción química tenemos:

$$\frac{d^2(b+e)}{dy^2} = 0 \quad (2.44)$$

cuya integración lleva a

$$(b_0 + e_0) - (b + e) = \left(\frac{db}{dy} \right)_{y=0} + \left(\frac{de}{dy} \right)_{y=0} \quad (2.45)$$

Como suponemos que sólo partimos de especie a , tenemos

$$b + e = I_1 - I_2 - I_3 \quad (2.46)$$

Por otra parte, podemos combinar linealmente las ecuaciones de transporte de masa para b y e de la forma [33-37]:

$$\frac{d^2(Kb - e)}{dy^2} = \lambda(Kb - e) \quad (2.47)$$

donde $K = k_1/k_{-1}$ es la constante de equilibrio de la reacción química y $\lambda = (1+K) \lambda_1/K$

Con la aproximación de la capa de reacción, la solución de esta ecuación es [33-37]:

$$\left[\frac{d(Kb - e)}{dy} \right]_{y=0} = \lambda^{1/2} (Kb - e) \quad (2.48)$$

lo que lleva a

$$\lambda^{1/2}(Kb - e) = -K I_1 + K I_2 - I_3 \quad (2.49)$$

A los potenciales de la primera onda, supondremos que no se da la segunda, por lo que $I_2 = 0$. Así, de las ecuaciones anteriores se puede obtener el valor de e :

$$e = \frac{K}{1+K} \left(1 + \frac{1}{\lambda^{1/2}} \right) I_1 - \frac{1}{1+K} \left(K + \frac{1}{\lambda^{1/2}} \right) I_3 \quad (2.50)$$

La ecuación de Butler-Volmer para la reducción de e es

$$I_3 = \lambda_{fe}(e - f\vartheta_3) \quad (2.51)$$

Puesto que el potencial de reducción de E es menos negativo que el de A , esta reacción se encontrará en condiciones límite y de las expresiones anteriores se tiene:

$$I_3 = \frac{K \left(1 + \frac{1}{\lambda^{1/2}} \right)}{K + \frac{1}{\lambda^{1/2}}} I_1 \quad (2.52)$$

Si el equilibrio es rápido el paréntesis superior se puede aproximar a la unidad y

$$I_3 = \frac{K \lambda^{1/2}}{1 + K \lambda^{1/2}} I_1 \quad (2.53)$$

Por tanto, la corriente correspondiente a la primera onda es:

$$I = I_1 + I_3 = \left(1 + \frac{K\lambda^{1/2}}{1 + K\lambda^{1/2}} \right) I_1 \quad (2.54)$$

Con estas aproximaciones el valor de b es

$$b = \frac{1}{1 + K} \frac{1}{1 + K\lambda^{1/2}} I_1 \quad (2.55)$$

La ecuación de Butler-Volmer para la primera etapa es

$$I_1 = \lambda_{fa}(a - b\vartheta_a) = \lambda_{fa} \left[1 - I_1 - \frac{1}{1 + K} \frac{1}{1 + K\lambda^{1/2}} I_1 \vartheta_a \right] \quad (2.56)$$

con lo que, considerando la primera transferencia reversible,

$$I_1 = \frac{1}{1 + \frac{1}{1 + K} \frac{1}{1 + K\lambda^{1/2}} \vartheta_a} \quad (2.57)$$

En condiciones límite, $I_1=1$ (como cabe esperar) y la corriente límite para la primera onda queda

$$I_L = 1 + \frac{K\lambda^{1/2}}{1 + K\lambda^{1/2}} \quad (2.58)$$

con lo que,

$$\frac{I_L - I}{I} = \frac{1}{1 + K} \frac{1}{1 + K\lambda^{1/2}} \vartheta_a \quad (2.59)$$

Si K no es excesivamente pequeña, $K\lambda^{1/2} \gg 1$ y $I_L \cong 2$. Si K es muy pequeña, $I_L \cong 1$. Así pues, la corriente límite de la primera onda oscila entre 1 y 2 dependiendo del valor de la constante de equilibrio.

Tomando logaritmos, la ecuación I-E queda:

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_L - I}{I} \quad (2.60)$$

$$E_{1/2} = E_0' + \frac{RT}{nF} \ln [(1 + K)(1 + K\lambda^{1/2})] \quad (2.61)$$

Consideremos a continuación la situación para la segunda onda. En este caso, tendremos que tener en cuenta el valor no nulo de i_2 , así como el hecho de que los procesos correspondientes a la primera onda se encuentran en condiciones límite, con lo que, usando las aproximaciones ya mencionadas tenemos:

$$b = \frac{1}{1+K} \frac{1}{1+K\lambda^{1/2}} - \frac{1}{1+K} i_2 \quad (2.62)$$

La ecuación de Butler-Volmer para la reducción de B es

$$i_2 = \lambda_{fb}(b - g\vartheta_b) = \lambda_{fb} \left[\frac{1}{1+K} \frac{1}{1+K\lambda^{1/2}} - \frac{1}{1+K} i_2 - i_2 \vartheta_b \right] \quad (2.63)$$

de donde

$$i_2 = \frac{\frac{1}{1+K\lambda^{1/2}}}{1 + \frac{1+K}{\lambda_{fb}} + (1+K) \vartheta_b} \quad (2.64)$$

En condiciones límite tenemos

$$i_{2L} = \frac{1}{1+K\lambda^{1/2}} \quad (2.65)$$

Así $i_L + i_{2L} = 2$, esto es, la corriente límite total equivale al paso de 2n electrones, como cabe esperar a la vista del proceso global.

La relación I-E para la segunda onda queda:

$$\frac{i_{2L} - i_2}{i_2} = (1+K) \frac{1}{\lambda_{fb}} + (1+K) \vartheta_b \quad (2.66)$$

Con lo que el análisis logarítmico de la onda sería lineal tanto en el caso reversible como irreversible, con las pendientes habituales para estos procesos (que de nuevo denominaremos b) y los potenciales de onda media desplazados la cantidad $b \cdot \ln(1+K)$.

3. DERIVADOS CLORADOS: MECANISMOS DE REDUCCIÓN

3.1 Simazina

Se ha investigado la reducción polarográfica de la simazina en un intervalo de pH que comprende, desde disoluciones fuertemente ácidas de ácido sulfúrico 2.25 M con un valor de $H_0 = -1$, hasta disoluciones de pH = 5 y un 20% de etanol en el medio para asegurar la solubilidad

En polarografía dc (figura 3.1A) se observa una sola onda de reducción por encima de pH 0 que desaparece a pH 4. En polarografía DP aparecen uno o dos picos solapados que disminuyen en intensidad y desaparecen por encima de pH 3.5-4, como puede apreciarse en la figura 3.1.

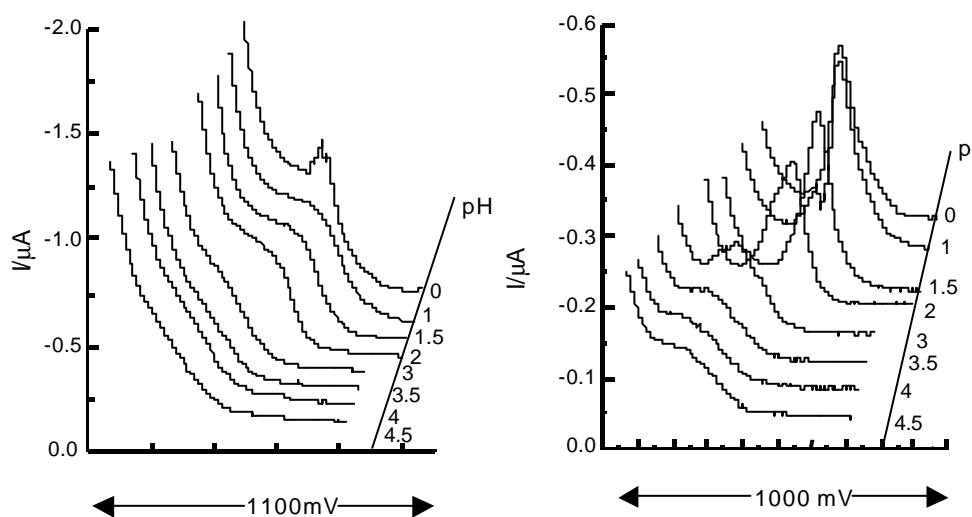


Figura 3.1. Simazina $6.74 \cdot 10^{-5}$ M. Estudio con el pH. (A) Polarogramas dc y (B) polarogramas Dp. En ambos casos el eje oblicuo corresponde a un potencial inicial de -500 mV.

La fuerte distorsión de los polarogramas dc, se observa en todos los casos, en la zona correspondiente a potenciales más negativos e impide un análisis exhaustivo de estos, aunque las corrientes límite se encuentren bien definidas. Por tanto las conclusiones acerca del mecanismo de reducción que se presentarán a continuación están basadas principalmente en los resultados obtenidos en polarografía DP.

El análisis de los polarogramas DP se llevó a cabo usando las ecuaciones correspondientes a procesos de primer orden [26] mediante el procedimiento descrito en el capítulo 2. Para este tipo de procesos el parámetro b adopta [45], de forma general, el valor $2.303RT/nF$ para procesos reversibles y $2.303RT/anF$ para procesos irreversibles, es decir, 29.7 y 39.7 mV década⁻¹ para procesos bieletrónicos y 59.6 y 119.2 mV década⁻¹ para procesos monoelectrónicos, a 298 K.

La deconvolución de los polarogramas DP se realizó utilizando el menor número de picos posible. Así, para altas concentraciones de simazina, basta con dos picos para explicar la asimetría de las curvas .

Los valores de b obtenidos en este caso, fueron bastante cercanos a 60 y 40 mV década⁻¹. Pero cuando disminuimos la concentración de simazina, manteniendo el valor de pH constante, fue necesario llevar a cabo una modificación de los valores de b , obteniéndose valores inusuales, como 51 y 85 mV década⁻¹, que no corresponden a ningún mecanismo simple.

Además a bajos valores de concentración, usando estos últimos valores de b , la concordancia entre datos teóricos y experimentales no era buena. Una variación en el valor de b indica un cambio en el mecanismo cuando cambia la concentración, lo cual parece poco probable. Por este motivo, a bajos valores de concentración se supone la existencia de dos picos adicionales para explicar la forma de los polarogramas. Si tenemos en cuenta este hecho, no se observan cambios en los valores de b cuando la concentración de simazina varía, y esto apoya el hecho de que la deconvolución de los polarogramas DP es correcta.

De esta forma, en todo el rango de pH, los polarogramas DP pueden descomponerse en cuatro picos que llamaremos pico 1, 2, 3 y 4 siguiendo orden creciente de potenciales negativos a los que aparecen. Los picos 2 y 3 presentan intensidades considerablemente mayores que los picos 1 y 4 y son los principales picos de reducción como se demostrará posteriormente.

En la figura 3.2 aparece la descomposición de dos polarogramas DP en los picos correspondientes. Se observa como los cuatro picos se desplazan hacia potenciales más negativos al aumentar el pH del medio.

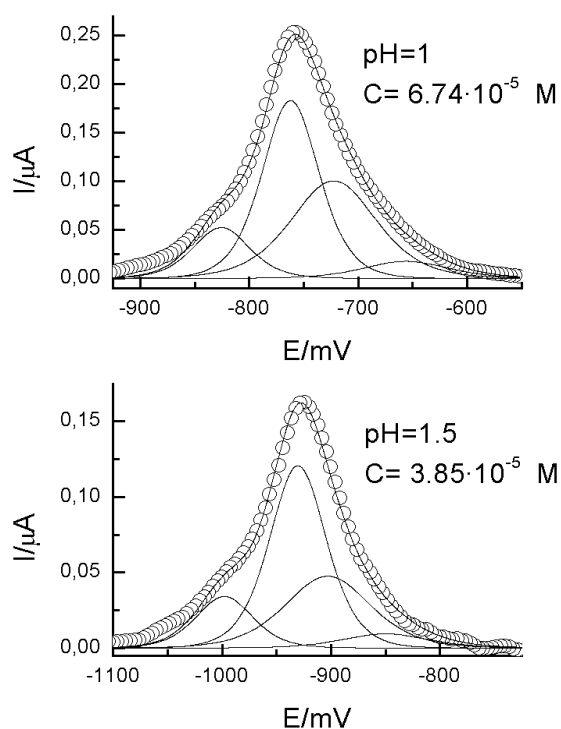


Figura 3.2. Simulación de polarogramas Dp: (O) datos experimentales, (—) datos teóricos.

Al realizar un estudio con el pH, el análisis de cada uno de los picos (figura 3.3) nos permite ver como varían la corriente límite, la intensidad o el potencial de pico con esta variable, así como el producto $i_p \times b$.

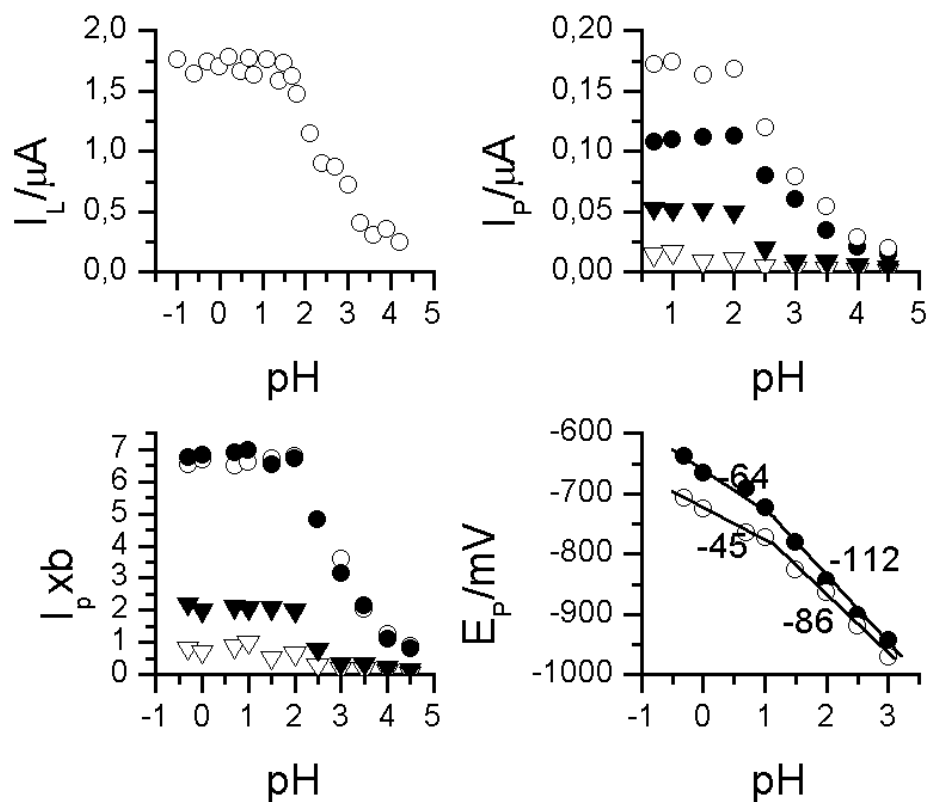


Figura 3.3. Simazina $6.74 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

- (A) Variación de la corriente límite, en polarografía dc, con el pH
 (B) Variación de la intensidad de pico en polarografía DP con el pH
 (C) Variación del área de pico en polarografía Dp con el pH,
 (D) Variación del potencial de pico con el pH
 (∇) pico 1, (\bullet) pico 2, (\circ) pico 3, (\circ) pico 4.

La intensidad de pico es dependiente del pH, como se observa en la figura 3.3B. Hasta pH 1.5 todos los picos presentan una intensidad máxima y prácticamente independiente del pH, y a partir de este valor de pH la intensidad de pico empieza a

disminuir hasta que el pico desaparece a pH algo mayor que 4. Como puede verse en la figura, el pico 3 es el de mayor intensidad. El pico 2 presenta una intensidad de aproximadamente $2/3$ la correspondiente al pico 3 y los picos 1 y 4 son del mismo orden, con intensidades de pico mucho más pequeñas, de aproximadamente $1/5$ respecto al pico 3.

A partir del método de ajuste de los polarogramas DP ya mencionado, se obtiene el valor de b que es prácticamente constante en todo el rango de pH para cada uno de los picos, con un valor promedio de 60 para los picos 1 y 2, y de 40 para los picos 3 y 4.

Dado que en polarografía DP el parámetro que depende de la concentración es el área de pico, que a su vez es proporcional al producto $i_p \times b$ [26, 28], hemos procedido a la representación de esta magnitud frente al pH. El resultado se muestra en la figura 3.3C. La representación tiene la misma forma que para el caso de i_p vs. pH, pero ahora se ve claramente como los picos 2 y 3 son prácticamente iguales, es decir, presentan un valor semejante de área de pico y ésta varía de igual forma con el pH para ambos picos. En la figura 3.3A se ve la variación de la corriente límite en polarografía dc con el pH. Se observa que i_L se mantiene prácticamente constante hasta pH 1.5, donde empieza a disminuir, y desaparece a pH 4 aproximadamente. Podemos ver que la variación de i_L es del mismo tipo que las obtenidas para $i_p \times b$ de los picos 2 y 3.

Si se suma el producto de $i_p \times b$ correspondiente a los picos 1 y 2 y el de los picos 3 y 4, los valores obtenidos son muy parecidos a cualquier valor de pH. Esto nos lleva a pensar que los picos 1 y 4 corresponden a fenómenos de adsorción: el pico 1 sería una preonda asociada al pico 2 y el pico 4 una postonda asociada al pico 3. Esto se ve confirmado por la dependencia que existe con la concentración de reactivo.

Se ha realizado un estudio variando la concentración de simazina para varios valores de pH, -0.2, 1.8 y 3.6, en el rango de concentraciones 3.85×10^{-5} M a 5.2×10^{-4} M y con un 20% de etanol en el medio. Como se puede observar en la figura 3.4, los polarogramas dc muestran un máximo de adsorción tanto más acusado cuanto mayor es la concentración de simazina. Esto se traduce también en una distorsión de los polarogramas DP.

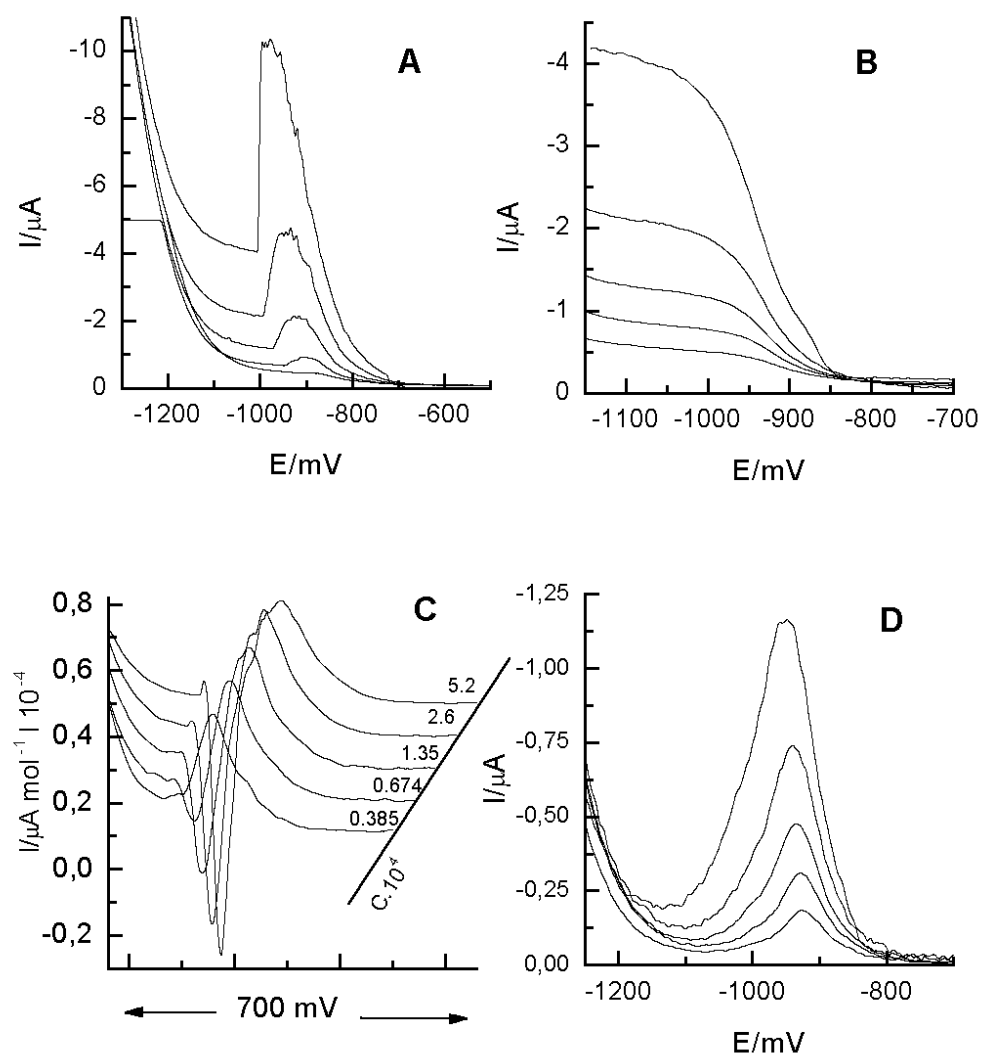


Figura 3.4: Estudio con la concentración de simazina. (A) Polarogramas dc a pH 0.7, (B) Polarogramas dc a pH 1.8, (C) Polarogramas Dp normalizados a pH 0.7, el eje oblicuo corresponde a un potencial inicial de -550 mV, (D) Polarogramas Dp a pH 1.8

La representación de $I_p \times b$ frente a la concentración de simazina se puede ver en la figura 3.5.

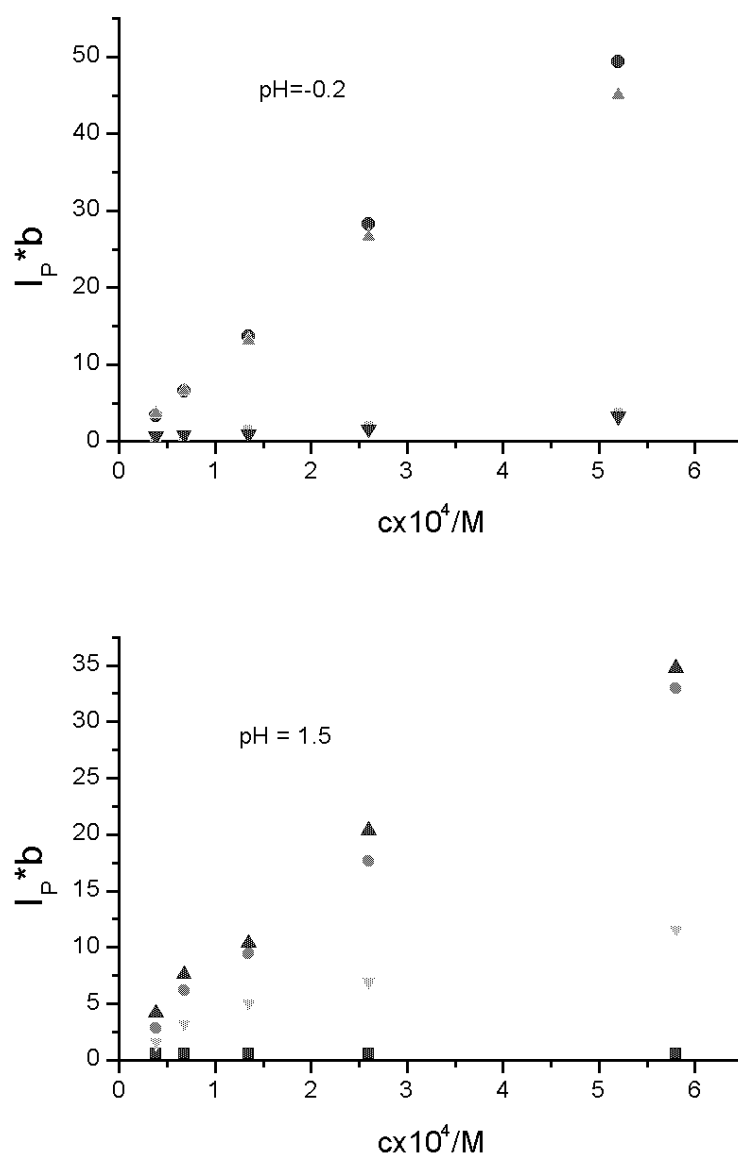


Figura 3.5. Variación del área de pico con la concentración molar de simazina
(▽) pico 1, (○) pico 2, (●) pico 3, (□) pico 4

Para los picos 1 y 4, $I_p \times b$ prácticamente no se altera al aumentar la concentración de simazina, lo que confirma su carácter de adsorción. Las áreas de los picos 2 y 3

son muy similares y presentan una variación lineal con la concentración de simazina, al menos, a bajos valores de concentración. A altos valores de concentración se producen desviaciones obteniéndose valores de $I_p \times b$ menores a los esperados. Además, la forma de la dependencia de la corriente límite en polarografía dc con la concentración de reactivo es muy similar a la observada para los picos 2 y 3

Como la intensidad de pico no es independiente del pH, hemos corregido los valores de los potenciales de pico mediante la ecuación [35]:

$$E_p^{corr} = E_p + b \log \frac{I_p}{I_p^{max}} \quad (3.1)$$

donde I_p^{max} es el valor máximo de I_p para el pico en cuestión. En la figura 3.3D se ve la variación de E_p^{corr} con el pH. Tanto para el pico 2 como para el pico 3 existen dos tramos lineales, el primero de ellos es desde pH -0.3 a pH 1.2, y el segundo desde pH 1.2 hasta pH 3. Las pendientes (m) de estos dos tramos presentan valores de -64 y -112 mV década⁻¹ para el pico 2 y -45 y -86 mV década⁻¹ para el pico 3. Estos resultados, junto con el valor del parámetro b para cada pico, nos dan los órdenes electroquímicos de reacción respecto al ión H⁺ que se pueden calcular como $|m/b|$, esto es, de 1 a pH < 1.2 y 2 a pH > 1.2 tanto para el proceso que se da a potenciales correspondientes al pico 2 como para el que tiene lugar a potenciales correspondientes al pico 3.

El número de electrones intercambiados por molécula de reactivo se ha determinado comparando el polarograma dc de la simazina a pH 0.5 con el correspondiente a la reducción de la isonicotinamida a pH 4, para la que sabemos que se intercambian cuatro electrones por molécula de reactivo [36]. Cabe esperar que los coeficientes de difusión de ambas moléculas sean parecidos. De la comparación de las corrientes límite, que son semejantes, se puede deducir que en la reducción de simazina a pH 0.5 intervienen globalmente cuatro electrones por molécula de reactivo.

La adición de etanol al medio de reacción produce un desplazamiento de los picos hacia potenciales más negativos aunque no modifica apreciablemente la forma de los polarogramas dc y DP.

También se han llevado a cabo experiencias variando el tiempo de goteo para varios valores de pH, observándose en todos los casos como al disminuir el tiempo de

goteo disminuye la intensidad de los picos pero no se observa cambio alguno en la forma de estos.

La variación de la amplitud de pulso es otra variable a tener en cuenta. Al estudiar los polarogramas DP obtenidos observamos como la relación entre i_p y A_p es lineal para valores de amplitud de pulso superiores a 50 mV. Esto ocurre en un proceso regido por adsorción.

Se han trazado las curvas electrocapilares para la simazina midiendo el tiempo de goteo del capilar de mercurio, para disoluciones de diferente concentración y pH. Los valores de pH de medida se eligieron en función de las variaciones de los parámetros electroquímicos, y se indican en el pie de la figura 3.6, que presenta los resultados experimentales obtenidos.

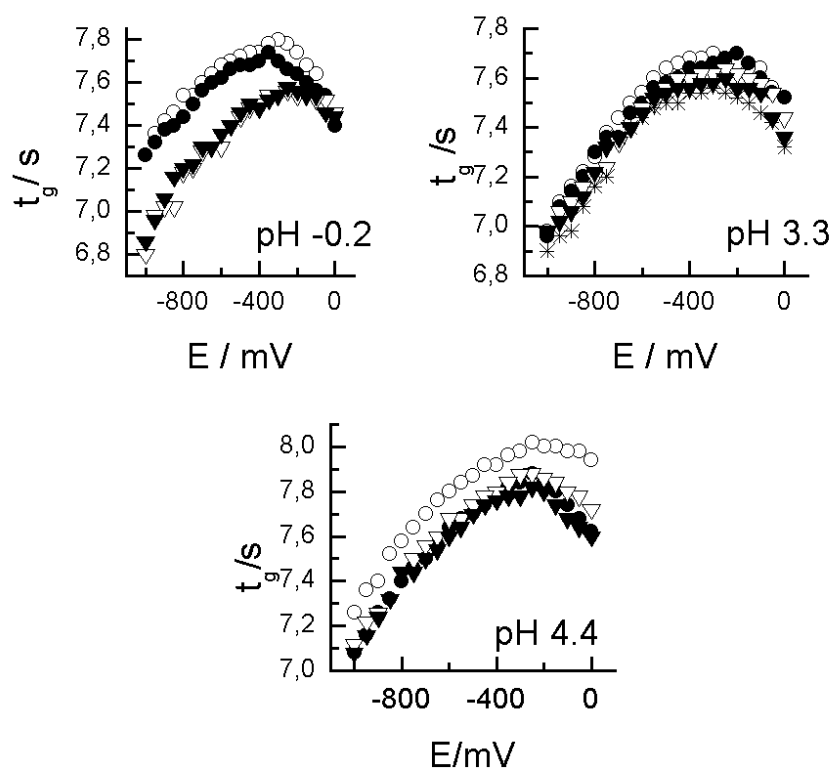


Figura 3.6. Curvas electrocapilares. (o) Electrolito soporte
 $C/\text{mol l}^{-1}$: (●) $9.6 \cdot 10^{-6}$, (▽) $3.85 \cdot 10^{-5}$, (○) $6.74 \cdot 10^{-5}$, (x) $1.35 \cdot 10^{-4}$

En general, se observa que las variaciones tienen forma de parábola distorsionada (como cabría esperar) y el máximo disminuye al aumentar la concentración de

reactivo, lo cual indica, en primer lugar, que el herbicida se adsorbe en el electrodo y que la adsorción es más acusada a mayor concentración. La separación de las curvas es mayor al aumentar el pH, por lo que cabe esperar que la adsorción de reactivo aumente con esta variable.

3.2 Propazina

Se ha investigado la reducción polarográfica de la propazina en el rango de acidez H_2SO_4 2.25 M a pH 5 a una concentración de reactivo $2 \times 10^{-4}\text{M}$ y un 20% de etanol en el medio para asegurar su solubilidad.

Como puede verse en la figura 3.7 se observan una o dos ondas de reducción dependiendo del pH del medio. En polarografía dc se observa una única onda deformada por encima de pH 0; esta onda disminuye en intensidad y desaparece por encima de pH 3.5-4. A $\text{pH} < 0$ existen dos ondas, pues aparece una onda previa a la anteriormente mencionada.. En polarografía DP el comportamiento es similar, es decir, dos picos en medio muy ácido que se convierten en uno solo a partir de pH 0. La fuerte distorsión que puede verse en todos los casos en los polarogramas dc impide su análisis, por esto, las conclusiones que se presentan a continuación están basadas principalmente en los resultados obtenidos en polarografía DP.

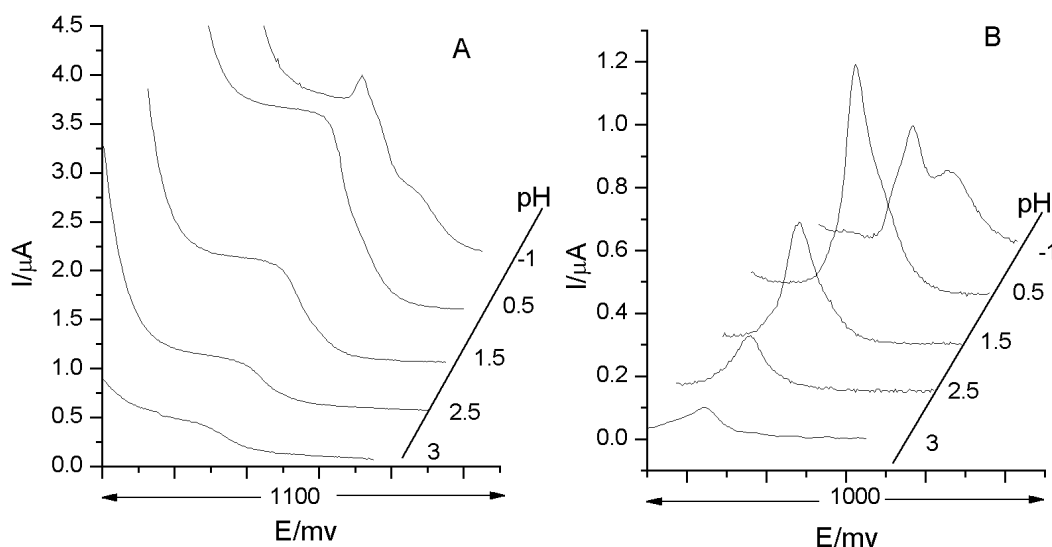


Figura 3.7: Propazina $2 \cdot 10^{-4}$ M. (A) Polarogramas dc a diferentes valores de pH. El eje oblicuo corresponde a un potencial inicial de -550 mV; (B) Polarogramas DP a diferentes valores de pH. El eje oblicuo corresponde a un potencial inicial de -570 mV

El análisis de los polarogramas DP se llevó a cabo usando ecuaciones correspondientes a procesos de primer orden [26] mediante el procedimiento descrito en el capítulo 2.

En el rango de pH estudiado los polarogramas DP pueden descomponerse en cuatro picos que llamaremos pico 1, 2, 3 y 4 siguiendo orden creciente de potenciales negativos a los que aparecen. Los picos 2 y 3 presentan intensidades considerablemente mayores que las de los picos 1 y 4 y son los picos principales de reducción como se demostrará más adelante. En la figura 3.8 aparece la descomposición de algunos polarogramas DP en los picos correspondientes. Los cuatro picos se desplazan hacia potenciales más negativos al aumentar el pH del medio.

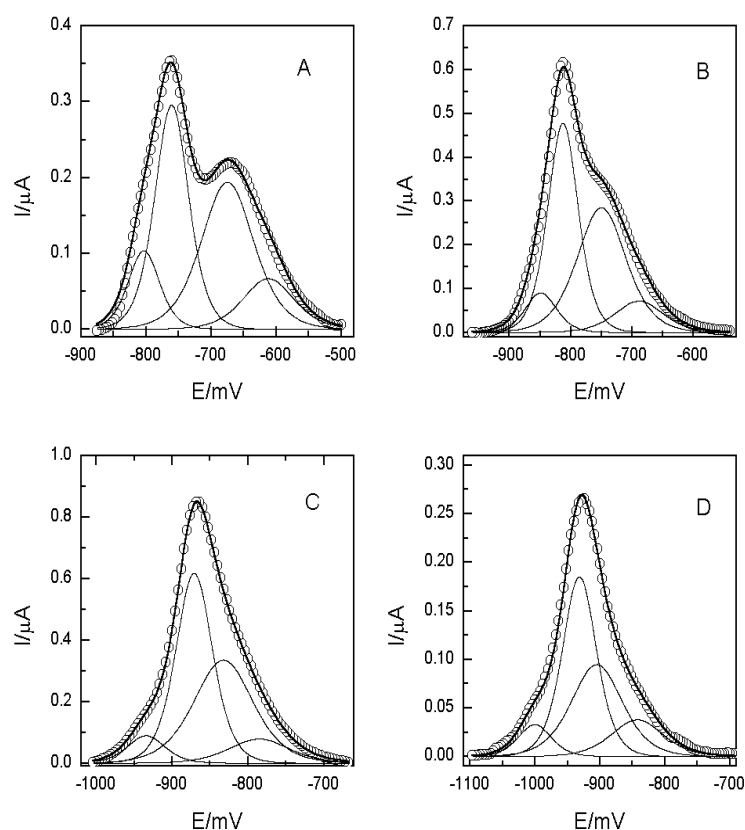


Figura 3.8: Propazina $2 \cdot 10^{-4}$ M. Simulación de polarogramas DP.

(o) datos experimentales; (—) datos teóricos.

Valores de pH: (A) -1.0, (B) 0.0, (C) 1.0, (D) 2.0

La intensidad de pico depende del pH como puede verse en la figura 3.9B.

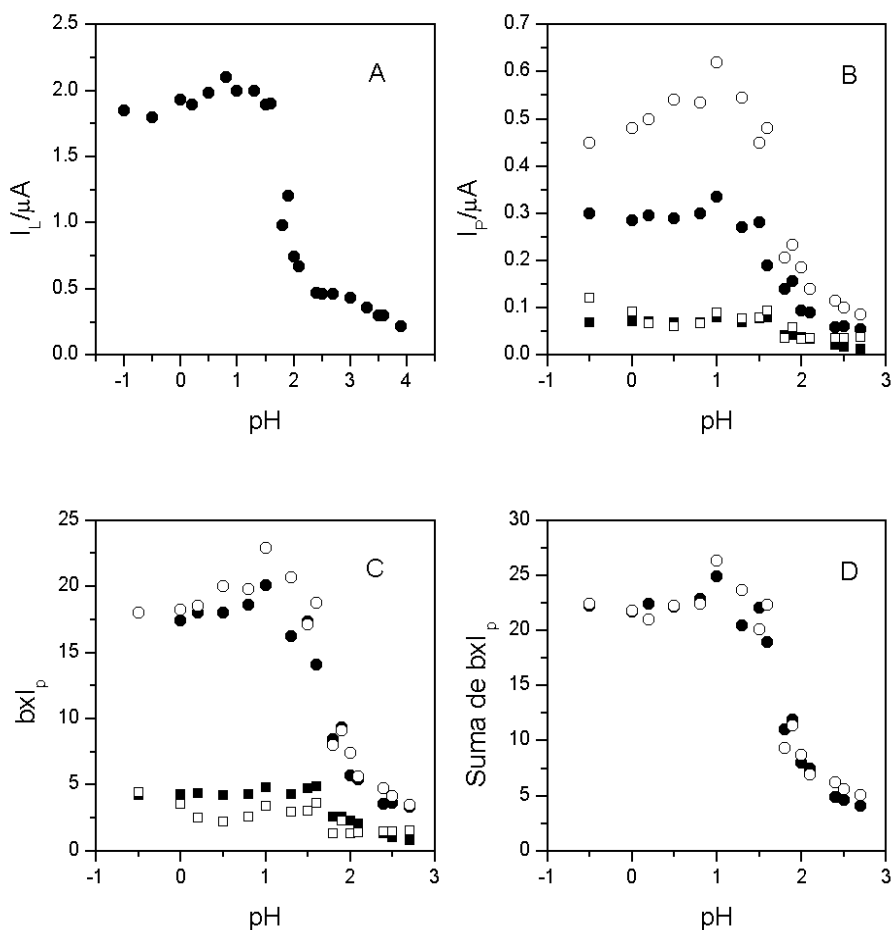


Figura 3.9: Propazina 2.10^{-4} M.

- (A) Variación de la corriente límite en polarografía dc con el pH
- (B) Variación de la intensidad de pico en polarografía DP con el pH: (○) pico1, (●) pico2, (□) pico3, (■) pico4
- (C) Variación del área de pico en polarografía DP con el pH: (○) pico1, (●) pico2, (□) pico3, (■) pico4
- (D) Variación con el pH de la suma bxI_p : (○) pico1+pico2; (●) pico3+pico4

Hasta pH 1.5 todos los picos presentan una intensidad prácticamente constante que a partir de ese valor de pH comienza a disminuir hasta que prácticamente los picos desaparecen a pH 3. Como puede verse en la figura la mayor intensidad de pico corresponde al pico 3. El pico 2 presenta una intensidad de aproximadamente $2/3$ la correspondiente al pico 3 y los picos 1 y 4 son del mismo orden y mucho más pequeños, con una intensidad de $1/5$ respecto al pico 3.

A partir del método de ajuste de los polarogramas DP ya mencionado, se obtiene el valor del parámetro b de los picos, que es prácticamente constante en todo el rango de pH para cada uno de los picos, presentando un valor promedio de 60 para los picos 1 y 2 y 40 para los picos 3 y 4.

Dado que en polarografía DP el parámetro que depende de la concentración es el área de pico, que a su vez es proporcional al producto $i_p \times b$ [26,28], hemos procedido a representar esta magnitud frente al pH. El resultado puede verse en la figura 3.9C. La representación tiene la misma forma que para el caso de i_p vs. pH pero ahora se distingue claramente como los picos 2 y 3 son prácticamente iguales, es decir, presentan un valor de área de pico semejante y ésta varía de igual forma con el pH para ambos picos. Algo semejante ocurre con los picos 1 y 4. En la figura 3.9A se ve la variación de la corriente límite en polarografía dc con el pH. Se observa como i_L se mantiene prácticamente constante hasta pH 1.5, donde empieza a disminuir y desaparece a pH 4 aproximadamente. Podemos ver que la variación de i_L es del mismo tipo que las obtenidas para $i_p \times b$ de los picos 2 y 3.

Con objeto de encontrar la relación existente entre los picos 1 y 2, y los picos 3 y 4, se ha procedido a representar (figura 3.9D) la suma de $i_p \times b$ correspondiente a los picos 1 y 2 y la correspondiente a los picos 3 y 4 frente al pH. Ambas representaciones son totalmente análogas y están perfectamente solapadas una con otra. Esto nos lleva a pensar que los picos 1 y 4 corresponden a fenómenos de adsorción. El pico 1 sería una preonda que se asocia al pico 2 y el pico 4 una postonda que se asocia, a su vez, al pico 3. Esto se ve confirmado por la dependencia del área de pico con la concentración de reactivo.

Se ha realizado un estudio variando la concentración de propazina a pH 1 en el rango de concentraciones 4×10^{-5} M a 1×10^{-3} M y con un 10 % de etanol en el medio.

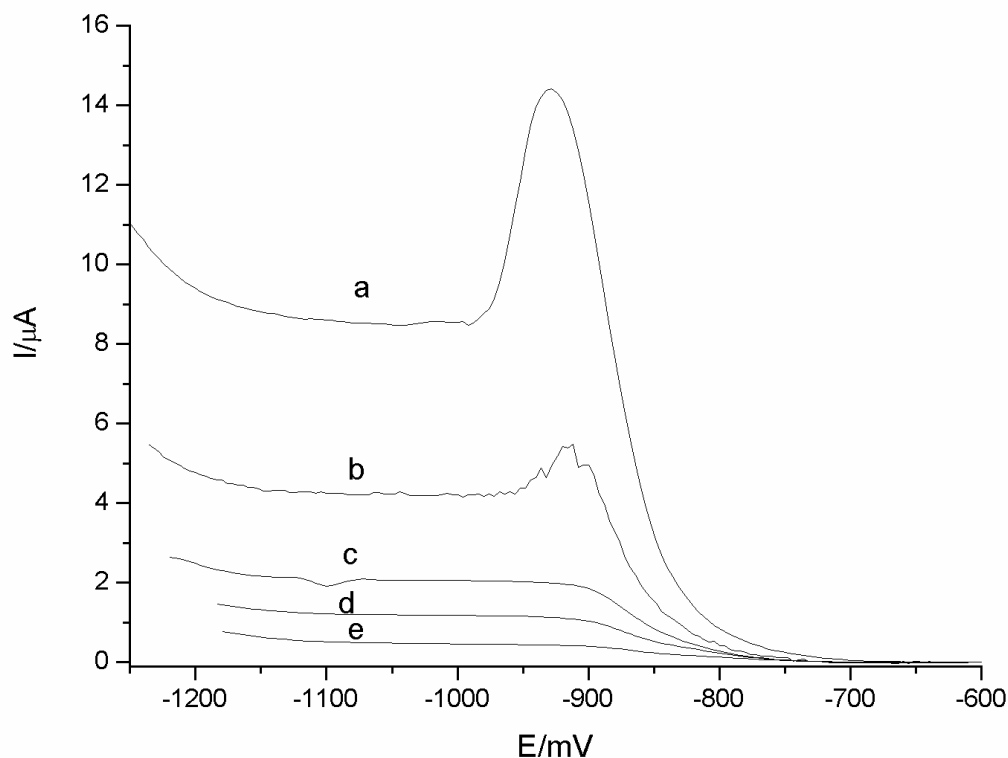


Figura 3.10: Polarogramas dc a distintas concentraciones de propazina: (a) 10^{-3} M; (b) $5 \cdot 10^{-4}$ M; (c) $2.4 \cdot 10^{-4}$; (d) $1.2 \cdot 10^{-4}$; (e) $0.4 \cdot 10^{-4}$ M. pH=1.0

Se puede observar como los polarogramas DP no sufren ninguna alteración en su forma al aumentar la concentración de propazina, salvo en la zona de potenciales más negativos y a las concentraciones más altas. Sin embargo, en los polarogramas dc se puede ver que aparece un máximo de adsorción que a medida que aumenta la concentración de propazina se hace mayor.

La representación de $i_{\text{p}} \times b$ frente a la concentración de propazina se puede ver en la figura 3.11

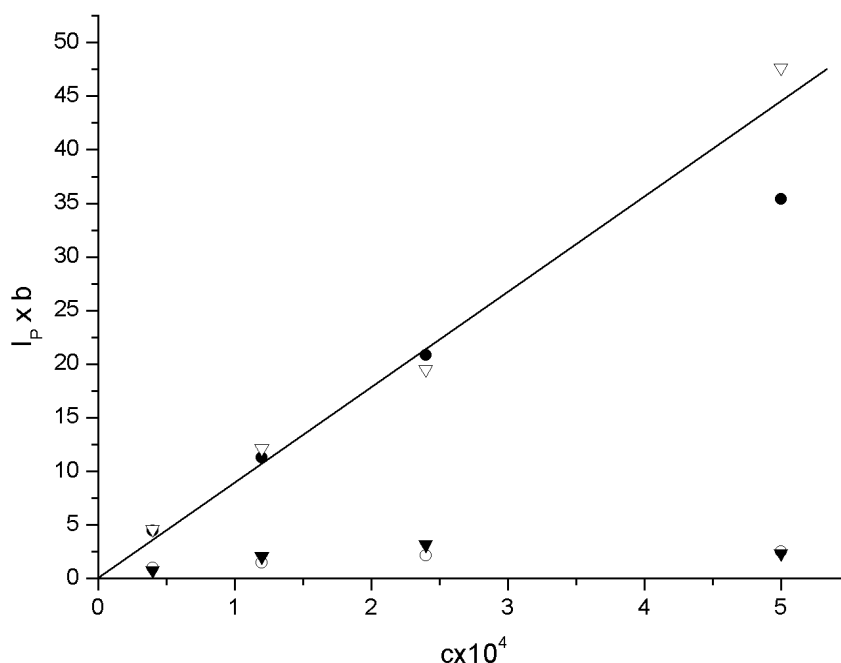


Figura 3.11: Variación del área de pico con la concentración molar de propazina para los distintos picos: (\circ) pico1; (\bullet) pico2 (∇) pico3; (\blacktriangledown) pico 4. pH 1.0

Para los picos 1 y 4, $I_p \times b$ prácticamente no se altera al aumentar la concentración, lo que confirma su carácter de adsorción. En el caso de los picos 2 y 3 hay una variación lineal de $I_p \times b$ con la concentración de propazina, aunque se observa una ligera desviación a los valores de concentración más elevados apareciendo valores de $I_p \times b$ menores a los esperados. Este efecto es más acusado para el pico 2. En polarografía dc, I_L varía de forma totalmente lineal con la concentración de propazina.

Como la intensidad de pico no es independiente del pH, hemos corregido los valores de E_p mediante la ecuación (1) [35]. En la figura 3.12 se ve la variación de E_p^{corr} con el pH.

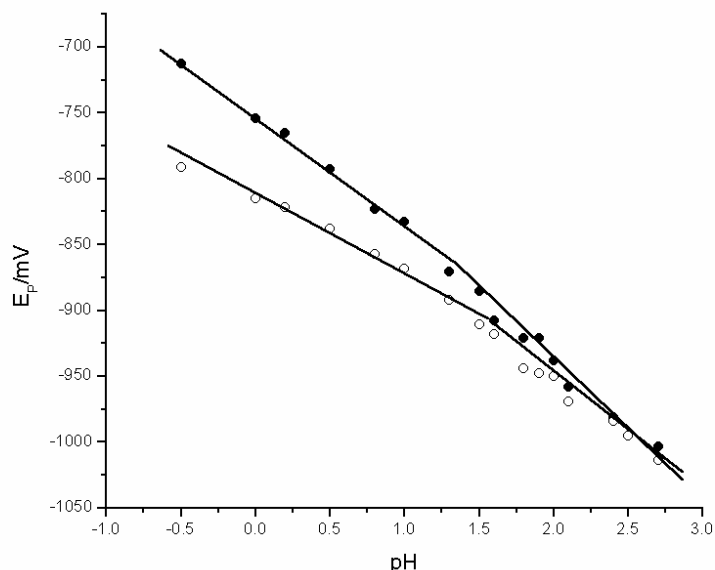


Figura 3.12: Propazina 2.10^{-4} M. Variación del potencial de pico con el pH.

(●) pico 2; (○) pico 3.

Tanto para el pico 2 como para el pico 3 existen dos tramos lineales, el primero de ellos es desde pH 0.5 a pH 1.2, y el segundo desde pH 1.2 hasta pH 2.75. Las pendientes de estos dos tramos presentan valores de -74 y -110 mV pH^{-1} respectivamente para el pico 2 y -45 y -85 mV pH^{-1} para el pico 3. Estos valores, junto con los valores del parámetro b permiten calcular el orden electroquímico de reacción con respecto al ión H^+ que resultan ser de 1 $\text{pH} < 1.2$ y 2 a $\text{pH} > 1.2$ tanto para el proceso que se da a potenciales correspondientes al pico 2 como para el que se da a potenciales correspondientes al pico 3.

El número de electrones intercambiados por molécula de reactivo se ha determinado comparando el polarograma dc obtenido para la propazina a pH 0.5 con el correspondiente a la reducción de la isonicotinamida a pH 4, para la que sabemos que se intercambian cuatro electrones por molécula de reactivo [36]. Cabe esperar que los coeficientes de difusión de ambas moléculas sean parecidos. De la comparación

de las corrientes límite, que son semejantes, se puede concluir que en la reducción de la propazina a pH 0.5 intervienen globalmente cuatro electrones por molécula de reactivo.

La adición de etanol al medio de reacción produce un desplazamiento de los picos hacia potenciales más negativos, de 130 a 160 mV, al aumentar el porcentaje de etanol del 1 al 50% en el caso de pH -1. A pH 1 dicho incremento es de 160 a 180 mV. A pH 1 la intensidad de los picos disminuye al aumentar el porcentaje de etanol en el medio, sin cambiar la forma global del polarograma, al menos hasta el 25% de etanol. Sin embargo, a pH -1 se observa que el pico 3 aumenta de tamaño, excepto a una concentración de etanol muy elevada (50%) a la que el polarograma aparece algo distorsionado.

El efecto de la adición de tritón X100 es similar al que provoca la adición de etanol. A pH 1 se han llevado a cabo experiencias en el rango de concentración de tritón de 0 a 0.005%. Se observa como a medida que aumentamos la concentración de tritón los picos obtenidos en polarografía DP disminuyen su intensidad y se desplazan hacia potenciales más negativos sin modificarse la forma global del polarograma. A 0.005% de tritón X100 el pico no se puede ver ya que aparece a potenciales por debajo de la descarga del electrolito soporte. A pH -1 y en el rango de concentración de tritón de 0 a 0.003 los picos cambian su forma a medida que se incrementa la concentración de tritón, pero no se llega a conseguir un pico simétrico como cabría esperar para un proceso en ausencia de adsorción.

Se han trazado curvas electrocapilares para la propazina midiendo el tiempo de goteo del capilar de mercurio, a diferentes potenciales, para el electrolito soporte y para disoluciones de concentraciones 2×10^{-5} , 5×10^{-5} y 1×10^{-4} M de propazina. Los valores de pH de medida se eligieron en función de las variaciones de los parámetros electroquímicos y se indican en el pie de la figura 3.13 que presenta los resultados experimentales obtenidos. Como en el caso de la simazina, se concluye que el herbicida se adsorbe en el electrodo y que la adsorción es más acusada a mayor concentración. Además, la separación de las curvas es mayor al aumentar el pH, por lo que la adsorción de la propazina debe aumentar con esta variable.

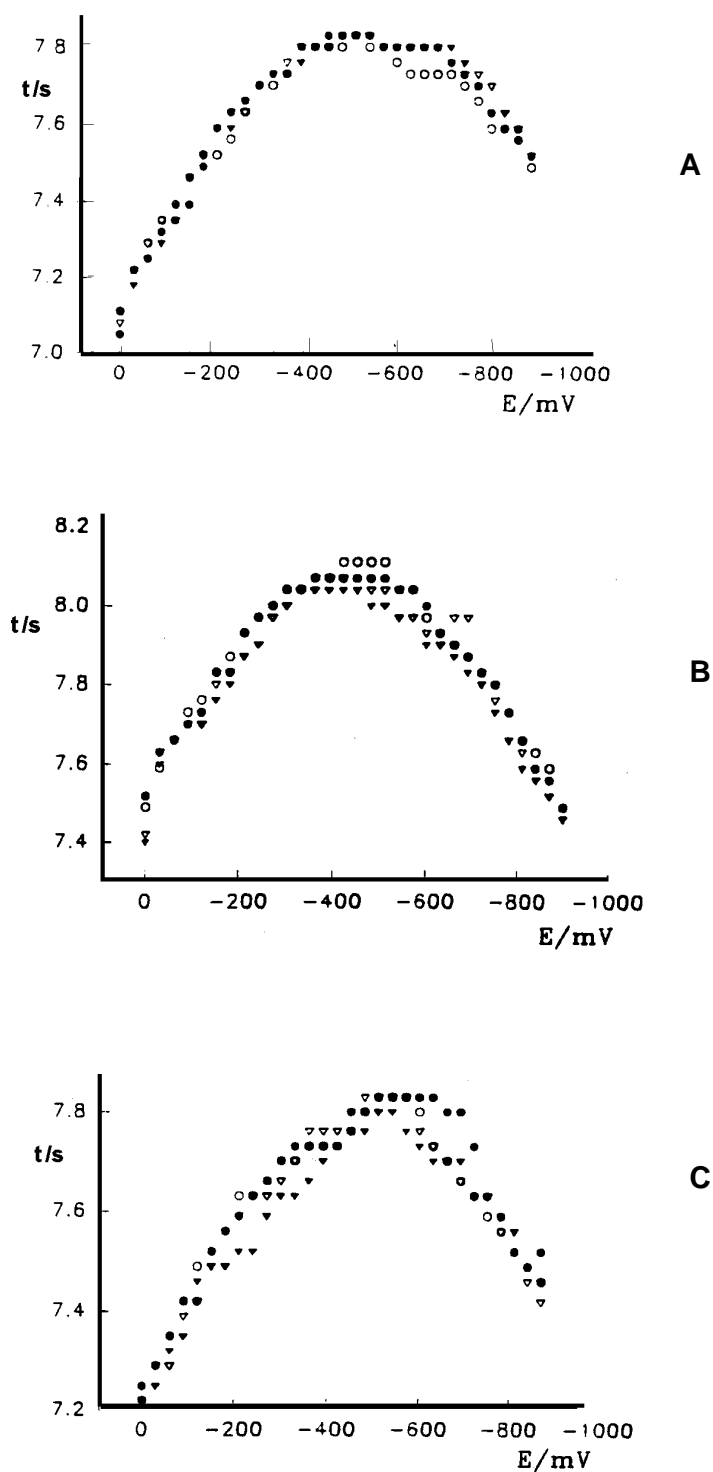


Figura 3.13: Propazina, curvas electrocapilares. En todos los casos: (○) electrolito soporte; (●) propazina 2.10^{-5} M; (▽) Propazina 2.10^{-5} M; (▼) propazina 1.10^{-4} M. pH: a) -1.0; b) 1.0; c) 4.0.

3.3 Atrazina

Se ha investigado la reducción polarográfica de atrazina en el rango de acidez H_2SO_4 2.25 M ($\text{H}_0 = -1$) hasta disoluciones de pH 5 y un 10 % de etanol en el medio para asegurar su solubilidad. Como puede verse en la figura 3.14A, en polarografía dc se observa una sola onda por encima de pH 1 que desaparece a pH 4.5. En polarografía DP aparecen uno o dos picos solapados y desaparecen por encima de pH 4-4.5, como puede apreciarse en la figura 3.14B.

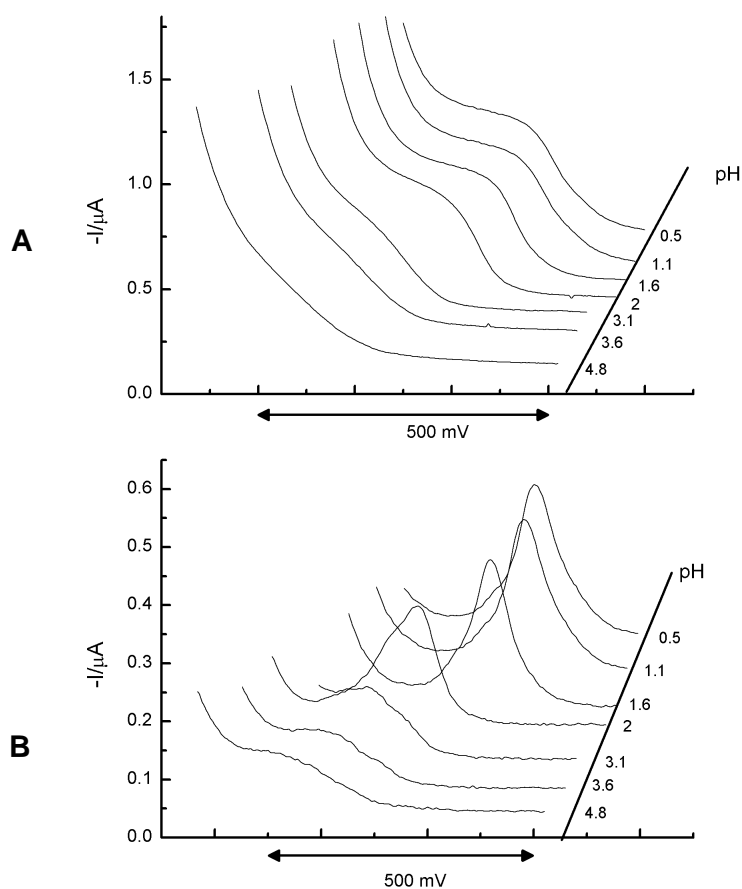


Figura 3.14: Atrazina $1.79 \cdot 10^{-4}$ M. Estudio con el pH (A) Polarogramas dc; (B) Polarogramas DP. En ambos casos el eje oblicuo corresponde a un potencial inicial de -560 mV

El análisis de los polarogramas DP mediante el método de ajuste descrito en capítulos anteriores, demuestra que los polarogramas se pueden descomponer en cuatro picos en todo el rango de pH, que llamaremos pico 1, 2, 3 y 4 siguiendo orden creciente de potenciales negativos a los que aparecen. Como en los compuestos anteriores (simazina y propazina) los picos 2 y 3 presentan intensidades considerablemente mayores que las de los picos 1 y 4, y son los picos principales de reducción. En la figura 3.15 se muestra la descomposición de un polarograma DP en los picos correspondientes. Los cuatro picos se desplazan hacia potenciales más negativos al aumentar el pH del medio.

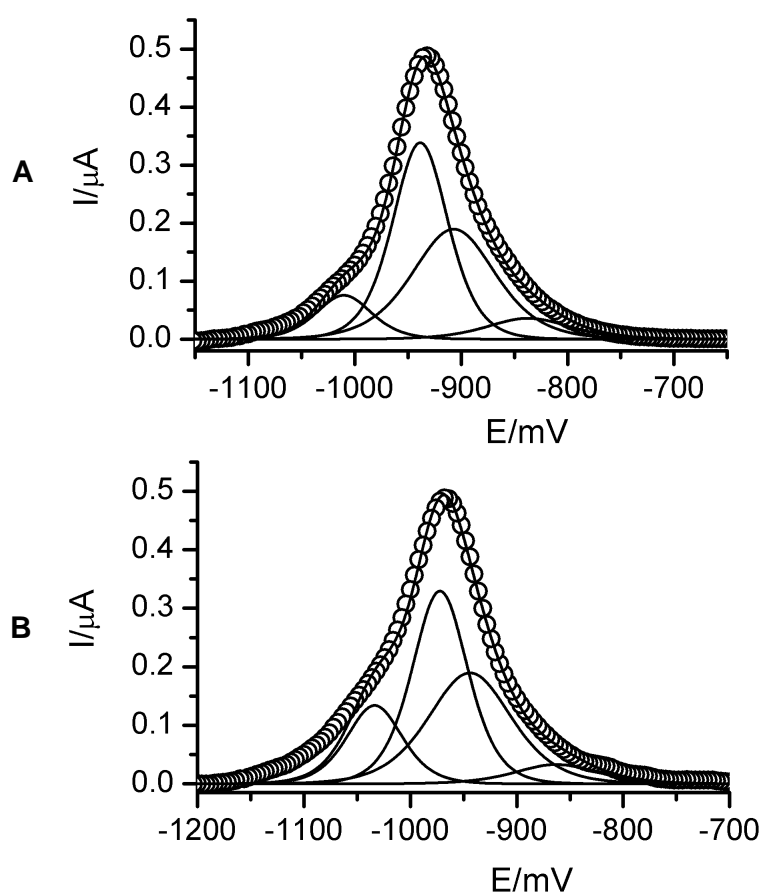


Figura 3.15: Atrazina $1.79 \cdot 10^{-4}$ M. Simulación de polarogramas DP. En todos los casos: (\circ) datos experimentales; (—) datos teóricos. (A) pH = 1.1 y (B) pH = 2

La intensidad de pico es dependiente del pH como se observa en la 3.16B. Hasta pH 2 todos los picos presentan una intensidad constante que a partir de este valor de pH empieza a disminuir hasta que prácticamente desaparecen a pH 4. Como se ve en la figura el pico 3 es el de mayor intensidad, el pico 2 presenta una intensidad de aproximadamente 2/3 la correspondiente al pico 3 y los picos 1 y 4 presentan intensidades mucho más pequeñas.

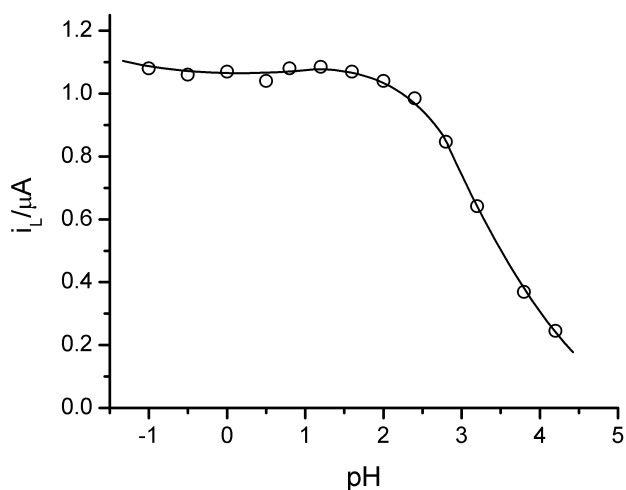


Figura 3.16A: Atrazina $1.79 \cdot 10^{-4} M$. Variación de la corriente límite en polarografía dc con el pH

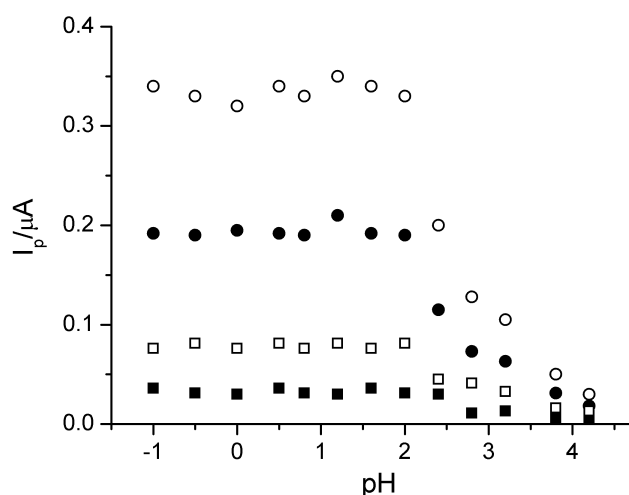


Figura 3.16B: Atrazina $1.79 \cdot 10^{-4} M$. Variación de la intensidad de pico en polarografía dc con el pH: (\blacksquare) pico 1; (\bullet) pico 2; (\circ) pico 3; (\square) pico 4.

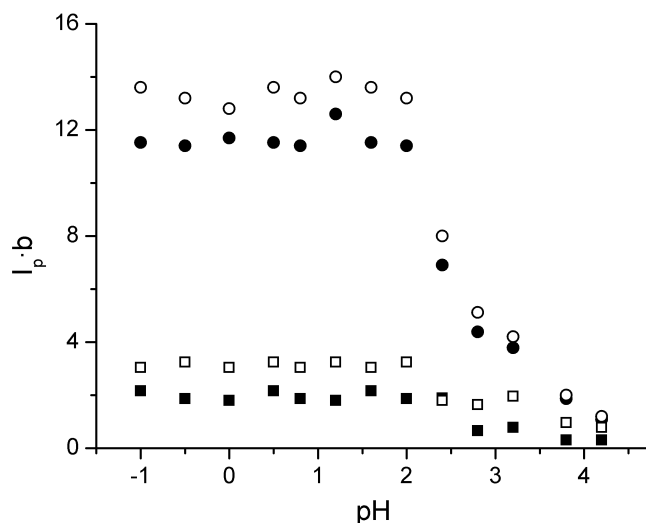


Figura 3.16C: Atrazina $1.79 \cdot 10^{-4}$ M. Variación del área de pico en polarografía DP con el pH: (■) pico 1; (●) pico 2; (○) pico 3; (□) pico 4.

A partir del método de ajuste de los polarogramas DP ya mencionado se obtiene un valor de b que es prácticamente constante en todo el rango de pH para cada uno de los picos y presenta un valor de 60 para los picos 1 y 2 y 40 para los picos 3 y 4.

Como ya hemos comentado, en polarografía DP el parámetro que depende de la concentración es el área de pico, que a su vez es proporcional al producto $I_p \cdot b$, por lo que se ha representado esta magnitud frente al pH (figura 3.16C). La representación presenta la misma forma que para el caso de I_p vs. pH, pero ahora puede verse como los picos 2 y 3 son prácticamente iguales, aunque el área del pico 2 es aún ligeramente inferior a la del pico 3. En la figura 3.16A se ve la variación de la corriente límite en polarografía dc con el pH que es del mismo tipo que las obtenidas para $I_p \cdot b$ de los picos 2 y 3.

Se ha procedido a representar la suma de $I_p \cdot b$ correspondiente a los picos 1 y 2 y la correspondiente a los picos 3 y 4 frente al pH. El resultado se puede ver en la figura 3.16D. Se obtienen representaciones análogas, aunque no totalmente solapadas una

con otra como ocurría para el caso de la simazina y la propazina. Probablemente esto es debido a que la adsorción de las distintas especies en disolución (reactivos, intermedios y productos) es mayor en caso de la atrazina que para los dos compuestos expuestos anteriormente. Todo esto, junto con los resultados obtenidos para simazina y propazina, nos lleva a pensar que los picos 1 y 4 corresponden a fenómenos de adsorción. El pico 1 sería una preonda que se asocia al pico 2 y el pico 4 una postonda que se asocia, a su vez, al pico 3. Esto se verá confirmado por la dependencia con la concentración de reactivo.

La representación de b/p frente a la concentración de atrazina se puede ver en la figura 3.17.

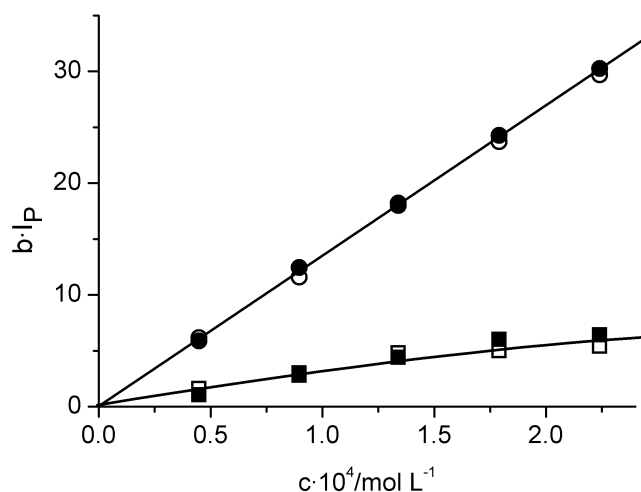


Figura 3.17: Atrazina. Variación de área de pico con la concentración para cada uno de los picos (\blacksquare) pico 1; (\bullet) pico 2; (\circ) pico 3; (\triangle) pico 4

Como en el caso de los dos compuestos estudiados anteriormente, para los picos 1 y 4 b/p prácticamente no se altera al aumentar la concentración de atrazina y esto

confirma su carácter de adsorción. Las áreas de los picos 2 y 3 son muy similares y presentan una variación lineal con la concentración de atrazina.

Como la intensidad de pico no es independiente del pH, hemos corregido los valores de los potenciales de pico mediante la ecuación (1) [35]. La figura 3.18 muestra la variación de E_p^{corr} con el pH.

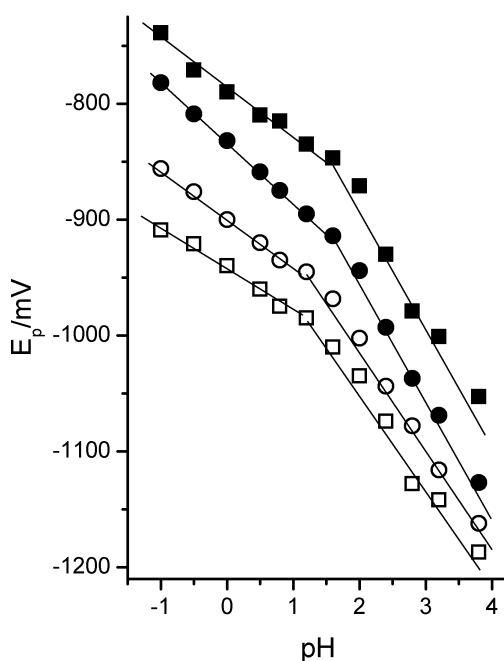


Figura 3.18: Atrazina. $1.74 \cdot 10^{-4}$ M. Variación de los potenciales de los 4 picos, frente al pH. (■) pico 1; (●) pico 2; (○) pico 3; (□) pico 4

Tanto para el pico 2 como para el 3 existen dos tramos lineales, el primero de ellos es desde pH -1 hasta pH 1.2 y el segundo desde pH 1.2 hasta pH 4. Las pendientes de estos tramos son -51 y -99 mV decada $^{-1}$ para el pico 2 y -42 y -89 mV decada $^{-1}$ para el pico 3. Estos valores junto con los valores del parámetro b en polarografía DP nos permiten calcular los órdenes electroquímicos de reacción respecto al ión H^+ que resultan ser de 1 a $pH < 1.2$ y 2 a $pH > 1.2$ tanto para el proceso que se da a potenciales correspondientes al pico 2 como para el que se da a potenciales correspondientes al

pico 3. Estos valores de nuevo son análogos a los obtenidos en el caso de la simazina y la propazina.

También podemos observar que la variación del potencial de onda media con el pH, figura 3.19, es análoga a la que observábamos para otros derivados clorados.

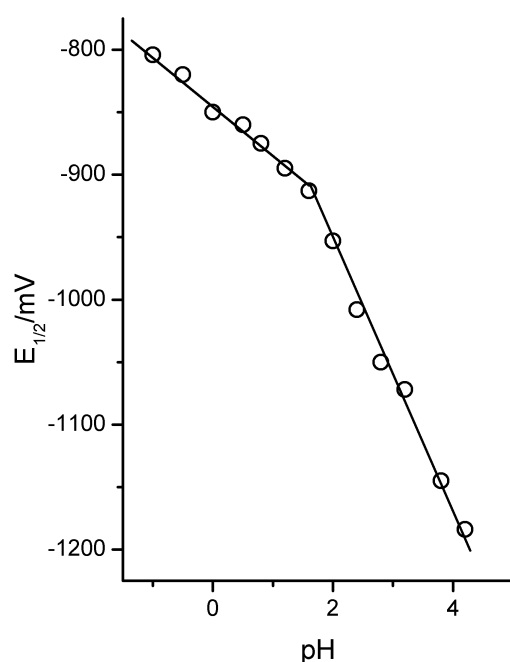


Figura 3.19: Atrazina $1.74 \cdot 10^{-4}$ M . Variación de $E^{1/2}$ con el pH.

El número de electrones intercambiado por molécula de reactivo se ha determinado, de nuevo, comparando el polarograma dc de la atrazina a pH 1 con el correspondiente a la reducción de la isonicotinamida a pH 4. Se concluye, como en los casos anteriores, que en la reducción de la atrazina a pH 1 intervienen globalmente cuatro electrones por molécula de reactivo.

Los picos 2 y 3 deben, por tanto, corresponder a dos procesos de reducción bieletrónica complicados por la adsorción de reactivos, intermedios de reacción y productos sobre el electrodo de mercurio. En medio muy ácido ($\text{pH} < \text{pK}$) la especie electroactiva es la forma protonada, como se deduce del hecho de que el cambio en

los parámetros electroquímicos se produzca a un valor de pH próximo al pK. Por encima de este valor de pH la forma no protonada es la que se encuentra en disolución. Los valores de las variaciones de E_p con el pH, junto con los del parámetro b nos indican que para los dos picos principales hay un cambio en el orden de reacción respecto al ión H^+ , de uno a dos, pero los procesos de reducción siguen siendo los mismos.

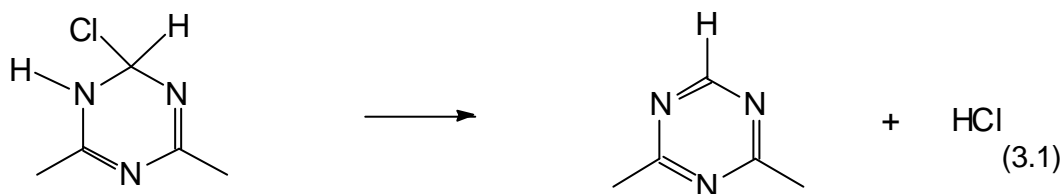
El valor del parámetro b para el pico 2, del que sabemos que corresponde a una reducción bielectrónica, es sólo compatible con un mecanismo en el que la etapa determinante de la velocidad es una reacción química situada entre ambas transferencias. Por otra parte para el pico 3, que también se origina en un proceso bielectrónico, la etapa determinante de la velocidad debe ser la segunda transferencia electrónica [26]. El pico 3 se explica de la misma forma que en el caso de la simazina y la propazina. El cambio en el orden de reacción de uno a dos protones por molécula de reactivo, se explica teniendo en cuenta el valor del pK de protonación del producto intermedio, B, que debe ser similar al del reactivo, con lo que la salida del ión Cl^- en la reacción (3.7) podría, a $pH > pK$ estar precedida por la salida del ión H^+ .

3.4 Mecanismo de reducción.

A la vista de los resultados obtenidos en los tres cloroderivados estudiados, podemos observar que se obtienen comportamientos análogos en los tres casos, lo que nos lleva a proponer un mecanismo de reducción común en todos los casos.

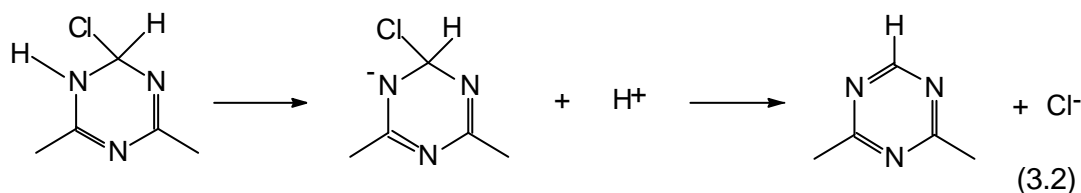
La conclusión que podemos sacar después de analizar todos los datos, es que los picos 2 y 3 corresponden a dos procesos de reducción bielectrónica, que evolucionan paralelamente con el pH, aunque con pequeñas diferencias. En estos procesos la principal contribución al transporte de masa es la difusión, aunque la contribución del reactivo adsorbido es evidente a altas concentraciones. La discusión que se presenta a continuación se centrará en estos picos.

El valor del parámetro b correspondiente al pico 2 puede ser atribuido tanto a un proceso monoelectrónico reversible como a un proceso bielectrónico de tipo ECE, es decir, una reducción bielectrónica con una etapa química situada entre las dos transferencias que es la etapa determinante de la velocidad del proceso [26]. Por otra parte, es razonable admitir la pérdida de HCl después de la entrada de los dos electrones, como encontramos en la bibliografía para otras 4-cloro-triazinas [23]. La eliminación de HCl sería debida a la deshidrohalogenación de un intermedio inestable A:



A

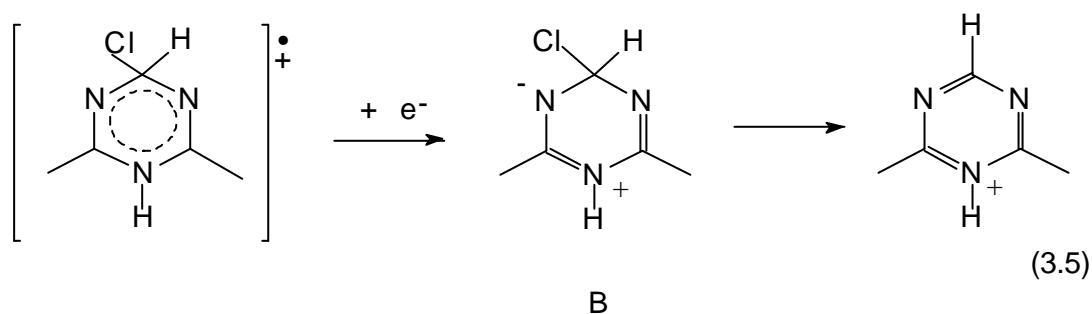
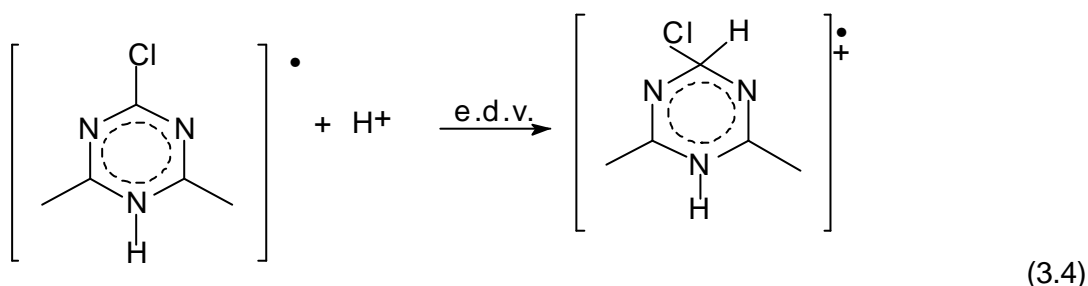
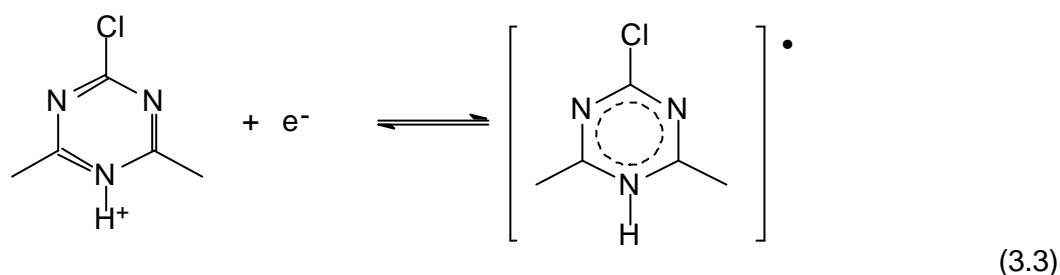
Sin embargo, en medio ácido esta deshidrohalogenación implica primero la disociación de un ión H^+ y después la pérdida del ión Cl^- :



B

Partiendo de la simazina, la entrada de dos electrones y un ión H^+ conduciría directamente a la especie B, con lo que se daría la pérdida de Cl^- sin pasar por el intermedio A.

En medio muy ácido ($pH < pK$) la especie electroactiva es la forma protonada, como se deduce del valor de pK que es 1.7 y del hecho de que el cambio en la pendiente de la representación de E_p vs. pH se produzca a un valor de pH próximo al pK . Por encima de este valor de pH la forma no protonada es la que se encuentra en disolución. Los valores de las variaciones de E_p con el pH , junto con los valores del parámetro b indican que hay un cambio en el orden de reacción respecto al ión H^+ , de uno a dos, pero los procesos de reducción siguen siendo los mismos. Así pues, para el pico 2, se propone el siguiente mecanismo para la reducción a $pH < pK$:



En este caso, los polarogramas DP estarían descritos por la ecuación correspondiente a procesos de primer orden [26]:

$$I' = 4I_p \frac{L}{(1+L)^2} \quad (3.6)$$

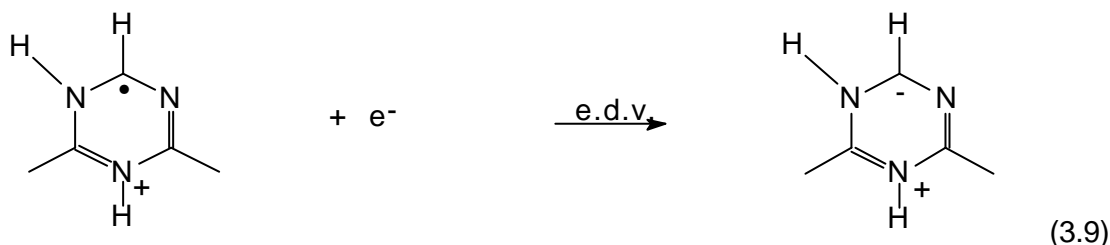
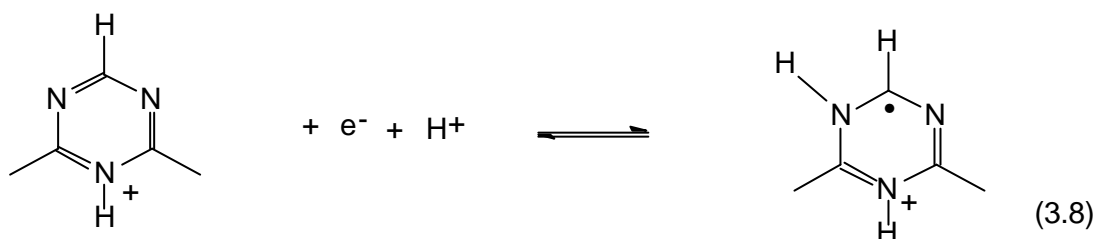
con $b=2.303RT/F \approx 60 \text{ mV decada}^{-1}$ y :

$$E_p = E_0 + \frac{2.303RT}{F} \log \left[\left(\frac{3pt}{7D} \right)^{1/2} k_4 \right] - \frac{2.303RT}{F} pH \quad (3.7)$$

donde τ es el tiempo de pulso y k_4 es la constante de velocidad de la reacción (3.4).

De esta ecuación se puede deducir que la variación del potencial de pico con el pH debe ser lineal con una pendiente cercana a -60 mV pH^{-1} a 298 K.

A los potenciales correspondientes al pico 3, el producto obtenido en la reacción (3.5) se reduce mediante un proceso bielectrónico irreversible con orden de reacción unidad respecto al ión H^+ como:



Como el potencial del pico 3 es más negativo que el del pico 2, el potencial de reducción del derivado triazínico sin el átomo de cloro es, obviamente, más negativo que el del compuesto de partida. Además, este derivado es lo suficientemente estable como para ser detectado en electrolisis a potencial controlado [23].

Los polarogramas DP del pico 3 son de nuevo descritos por la ecuación (3.6), con $b=2.303RT/\alpha nF \approx 40 \text{ mV decada}^{-1}$ a 298 K (considerando $\alpha n=1.5$), y la dependencia de E_p con el pH es [26]:

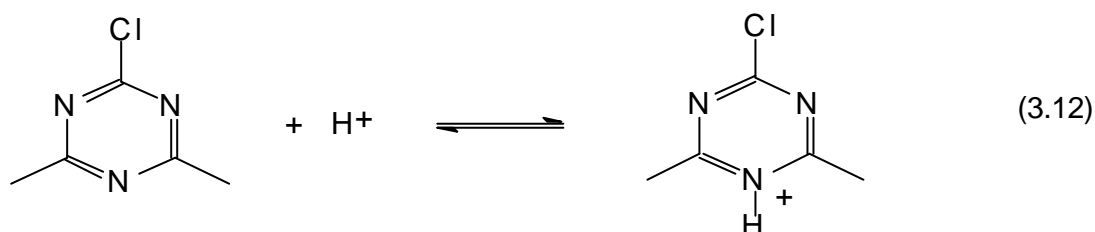
$$\frac{\partial E_p}{\partial pH} = -b \quad (3.11)$$

es decir, alrededor de -40 mV pH^{-1} .

La suposición de $\alpha n=1.5$ para un proceso bielectrónico irreversible se obtiene a partir del tratamiento de la ecuación de Butler-Volmer. Para valores bajos de sobrepotencial tanto los polarogramas DP como dc deben ajustarse a la ecuación de Tafel. Las pendientes de Tafel para estos procesos son $(1+\beta)F/RT$ con un valor de β alrededor de 0.5. De esta manera, $1+\beta$ debe ser igual a αn (es decir, 1.5).

Como puede verse la concordancia entre los resultados experimentales y las predicciones teóricas realizadas usando los esquemas de reducción propuestos es bastante buena.

A $\text{pH} > \text{pK}$, el proceso correspondiente al pico 2 debe estar precedido por la protonación del anillo:



lo que explica el orden de dos respecto al ión H^+ .

La presencia de esta etapa explica también la disminución de las corrientes (límite y de pico) con el pH que viene dada por la ecuación de Koutecky [46]:

$$\text{pH} = \text{pK}' + \log \frac{I_D}{I_D - I_L} \quad (3.13)$$

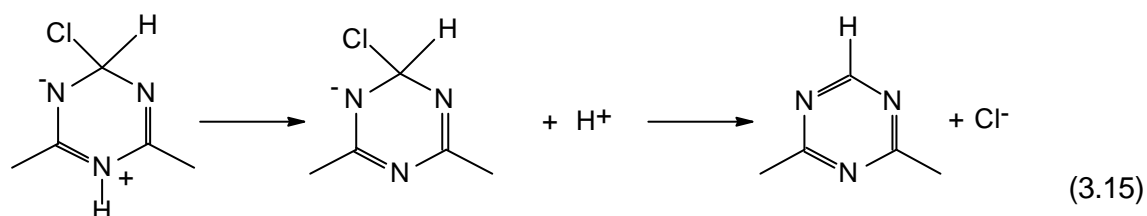
donde I_D e I_L son las corrientes límite (o de pico) a $\text{pH} \ll \text{pK}'$ y en el rango de pH donde disminuye la corriente límite, respectivamente, y pK' (pK polarográfico) viene dado por:

$$pK' = pK + \frac{1}{2} \log \frac{12k}{7t} \quad (3.14)$$

donde t es el tiempo de goteo y k es la constante de velocidad de la reacción (3.12). Puesto que $pK \approx pK'$ no es posible obtener un valor exacto de k , pero si es posible valorar que este debe ser bajo y, por tanto, la reacción de protonación en el electrodo relativamente lenta.

El pico 3 plantea una situación más problemática. En principio, el mecanismo de reacción no debería variar respecto a la situación anterior, ya que partimos del mismo reactivo, el producto intermedio protonado, por lo que el orden de reacción respecto al ión H^+ debería ser la unidad. La variación de j con el pH se explica por el menor aporte de reactivo originado en la menor velocidad de la reacción de protonación. Sin embargo, hay un cambio en el orden de reacción de uno a dos protones por molécula de reactivo, como sucede para el pico 2.

Una posible explicación se encuentra en el valor del pK de protonación del producto intermedio, B, que debe ser, al menos, similar al del reactivo, con lo que la salida del ión Cl^- en la reacción (3.5) podría, a $pH > pK$ estar precedida por la salida del ión H^+ , esto es,



Ahora, el producto que se obtiene se encontraría por debajo de su pK , para compuestos con estructura similar el pK es del orden de 3 [37]. Así pues, previamente a las reacciones (3.8)-(3.10) tendría que darse una protonación rápida que explicaría el orden de reacción respecto al ión H^+ .

4. DERIVADOS CLORADOS: ADSORCIÓN.

4.1. Simazina

Se ha realizado un estudio de la reducción de la simazina utilizando voltametría cíclica de barrido lineal de potencial. Los voltagramas no presentan picos de reoxidación en ninguna de las condiciones experimentales estudiadas. Esto quiere decir que el proceso global de reducción es irreversible, lo que confirma las conclusiones obtenidas por medidas polarográficas.

Al igual que sucedía para las medidas polarográficas, sólo se obtiene respuesta a valores de pH menores de 5, debido a que la especie que se reduce es la forma protonada de la simazina. En un principio, la corriente de pico depende del pH de forma diferente a como lo hacía la corriente límite de los polarogramas dc, lo que se puede observar en la figura 4.1.

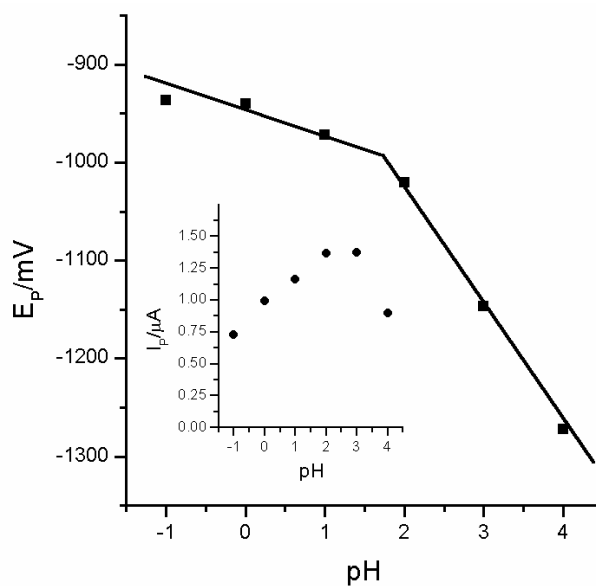


Figura 4.1: Simazina. Variación del potencial de pico con el pH. Interior: Variación de la corriente de pico con el pH

Sin embargo, esta variación es sólo aparente, ya que está complicada con procesos de adsorción, como veremos más adelante. Los potenciales de pico se desplazan con el pH como se observa también en la misma figura: hay dos dependencias aproximadamente lineales a valores de pH anteriores y posteriores a 1.8. Estas variaciones son similares a las observadas para los potenciales de pico en polarografía DP, y se deben a las mismas causas, esto es, por encima del pK de protonación del anillo de triazina la molécula tiene que protonarse antes de reducirse, lo que implica una mayor dependencia del potencial de reducción con el pH (esto es, el orden de reacción con respecto al ion H^+ aumenta en una unidad).

La existencia de los fenómenos de adsorción puestos de manifiesto por las medidas polarográficas y las curvas electrocapilares lleva a pensar que la forma de la dependencia de i_p con el pH puede estar relacionada con ellos. De hecho, esta forma tiene que ver con la manera en que se realizan las medidas voltamétricas: conforme el pH aumenta, el potencial de reducción del herbicida se desplaza hacia valores más negativos, con lo que el potencial de inicio del barrido, que llamaremos E_0 , se va también desplazando en el mismo sentido, con objeto de que la amplitud de barrido sea aproximadamente la misma en todos los casos. Sin embargo, si vamos variando la amplitud de barrido y tomamos siempre el mismo valor de E_0 , suficientemente alejado de E_p , por ejemplo, cero, la dependencia de i_p con el pH es muy similar a la de la corriente límite (polarografía dc). Esto lleva a que la corriente de pico debe estar relacionada con E_0 , como en realidad sucede. En la figura 4.2 y 4.3 se presentan los voltagramas obtenidos a pH=0.7 variando E_0 , y comenzando el barrido inmediatamente después de la renovación del electrodo, esto es, con un tiempo de espera cero ($t_{esp}=0$).

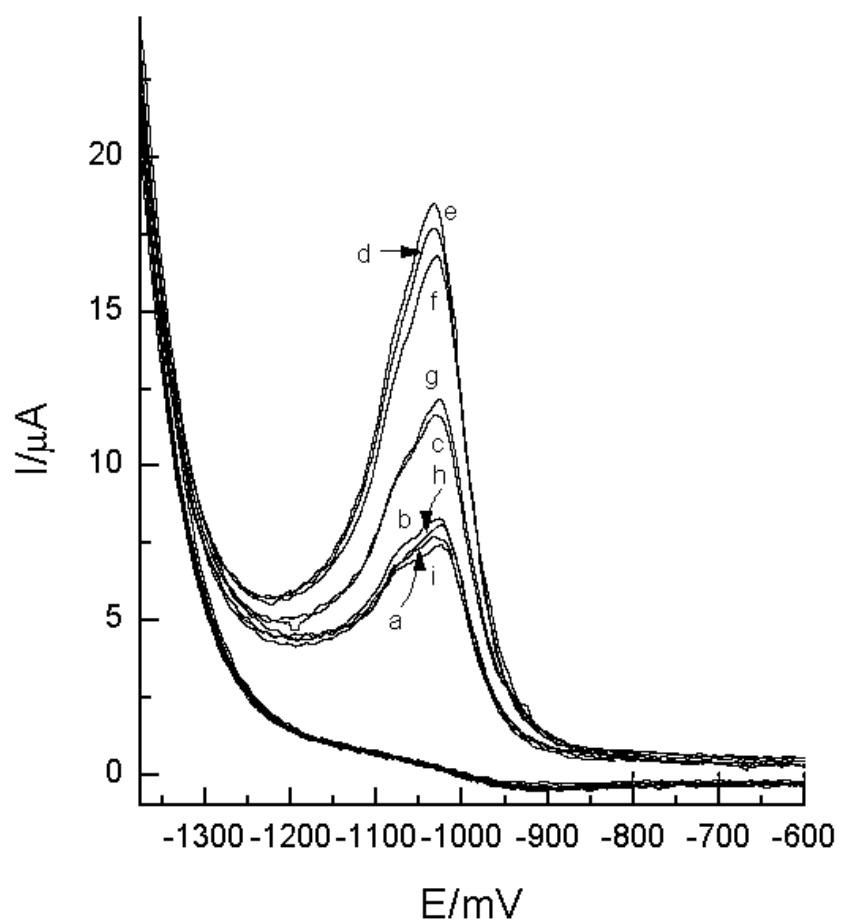


Figura 4.2: Simazina $6.74 \cdot 10^{-5}$ M. Voltagramas cíclicos variando el potencial inicial a $t_{esp} = 0$ s

E_0/mV : (a) 0; (b) -100; (c) -200; (d) -300; (e) -400; (f) -500; (g) -600; (h) -700; (i) -800.

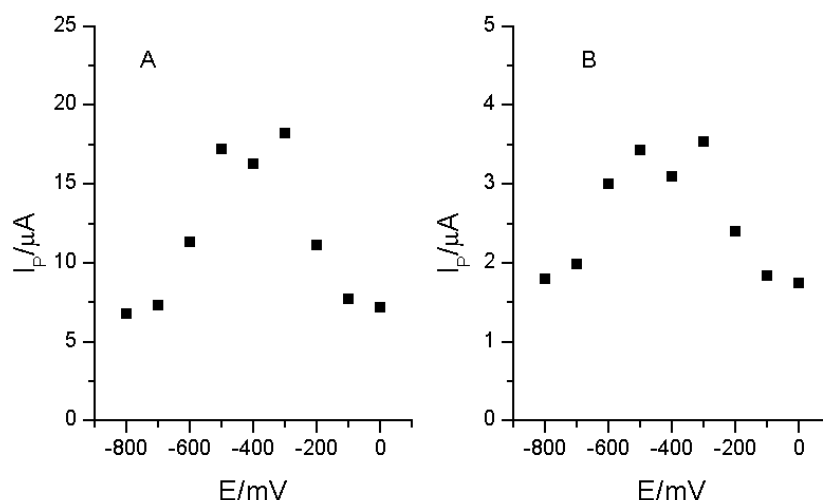


Figura 4.3: Simazina $6.74 \cdot 10^{-5}$ M Variación de la intensidad de pico con el potencial inicial a pH (A) 0.7 y (B) 3.3

Como puede observarse, las intensidades de los voltogramas dependen de E_0 . En la misma figura se representan estas intensidades en función del potencial de comienzo del barrido. A valores de E_0 bajos (menos negativos) y altos (muy negativos) los valores de I_p son independientes de E_0 . En la zona intermedia de potenciales se da una fuerte variación de la corriente de pico. Este comportamiento se da a cualquier valor de pH en el que se pueden medir los voltogramas, y como ejemplo se presentan también los valores a pH 3. La variación en la zona intermedia de E_0 recuerda a las curvas electrocapilares, y podría explicarse por la adsorción del reactivo sobre el electrodo. Supongamos que el potencial de reducción de la simazina adsorbida sobre el electrodo de mercurio y en la capa de difusión son muy parecidos. Supongamos también que la constante de equilibrio (o de velocidad) del proceso de adsorción varía

fuertemente con el potencial, de modo que es máxima en la zona de potenciales cercana a -500 mV, y disminuye drásticamente al alejarnos de dicho potencial (en cualquiera de los dos sentidos). En esta situación, si $E_0 \approx -500$ mV, los escasos instantes que median entre la renovación de la superficie del electrodo y el registro de la curva I-E son suficientes para que se adsorba una cantidad significativa de moléculas de simazina. La curva I-E obtenida en estas condiciones tiene dos componentes: la respuesta debida a las moléculas de simazina que se reducen de forma “homogénea”, esto es, las que llegan por difusión a las inmediaciones del electrodo, y la originada por la reducción de las moléculas adsorbidas. Como consecuencia, los valores de intensidad del voltagrama son mayores que los obtenidos en ausencia de adsorción. Si E_0 , está suficientemente alejado del potencial de máxima adsorción, la única componente de la respuesta del electrodo es la debida al proceso difusivo. Estas hipótesis se pueden confirmar de forma relativamente simple, como veremos a continuación.

La figura 4.4 presenta la dependencia de la intensidad de pico del voltagrama con el tiempo de espera, a diferentes valores de E_0 y de pH.

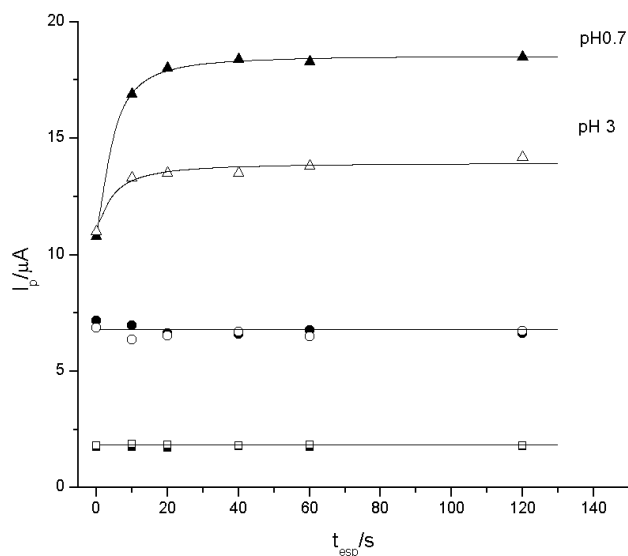


Figura 4.4. Simazina. Dependencia de la intensidad de pico con t_{esp} .

pH 0.7 : (○) $E_0=0$; (●) $E_0= -800$ mV; (▲) $E_0= -500$ mV

pH 3 : (◻) $E_0= 0$; (■) $E_0= -800$ mV; (△) $E_0= -500$ mV

Como puede verse, a altos y bajos valores de E_0 la corriente de pico es independiente de t_{esp} , mientras que a potenciales intermedios I_p aumenta con t_{esp} hasta estabilizarse a valores de tiempo suficientemente grandes. Esto puede explicarse con las hipótesis dadas más arriba: manteniendo constante el potencial E_0 a un valor en las inmediaciones del potencial de máxima adsorción estamos propiciando que se adsorban moléculas de simazina sobre el electrodo. Cuanto mayor es t_{esp} , mayor es la cantidad de material adsorbido. Las moléculas de reactivo van saturando la superficie del electrodo, de forma que llega un momento en que hay una monocapa recubriendo toda la superficie disponible, por lo que la corriente ya no aumenta más. A los valores extremos de E_0 no hay contribución del proceso en fase adsorbida, por lo que los valores de I_p son muy parecidos entre sí e independientes de t_{esp} .

La formación de la monocapa se dará siempre y cuando la concentración de la sustancia que se adsorbe sea suficientemente grande. La diferencia de las intensidades de pico al potencial de máxima adsorción y a un potencial alejado del mismo estará relacionada con el recubrimiento. En la figura 4.5 se muestran los valores de esta diferencia en función de la concentración de simazina, en condiciones de máxima adsorción, esto es, a valores de t_{esp} suficientemente altos como para asegurarnos que se adsorbe todo el material posible.

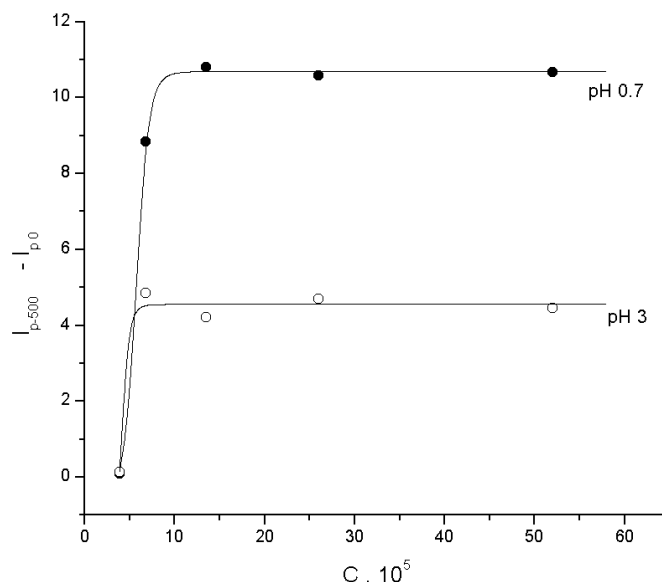


Figura 4.5: Simazina. Variación con la concentración del incremento de la intensidad de pico entre los voltogramas obtenidos a $E_0 = -500$ mV y $E_0 = 0$ con $t_{esp} = 30$ s.

Como puede verse, la condición de máximo recubrimiento se alcanza a un valor relativamente bajo de concentración 10^{-4} M

Así pues, la diferencia entre las curvas I_E a $c > 10^{-4}$ M, $t_{\text{esp}} > 30$ s y $E_0 = -500$ y 0 mV se debe a la reducción de una monocapa de moléculas de simazina adsorbida sobre el electrodo. Esta diferencia se presenta en la figura 4.6 y, como puede verse, tiene forma de pico, como cabría esperar [referencia]. Desde un punto de vista teórico, la curva debería ser simétrica, lo que no sucede, dado que hay un ensanchamiento en la zona de potenciales más negativos.

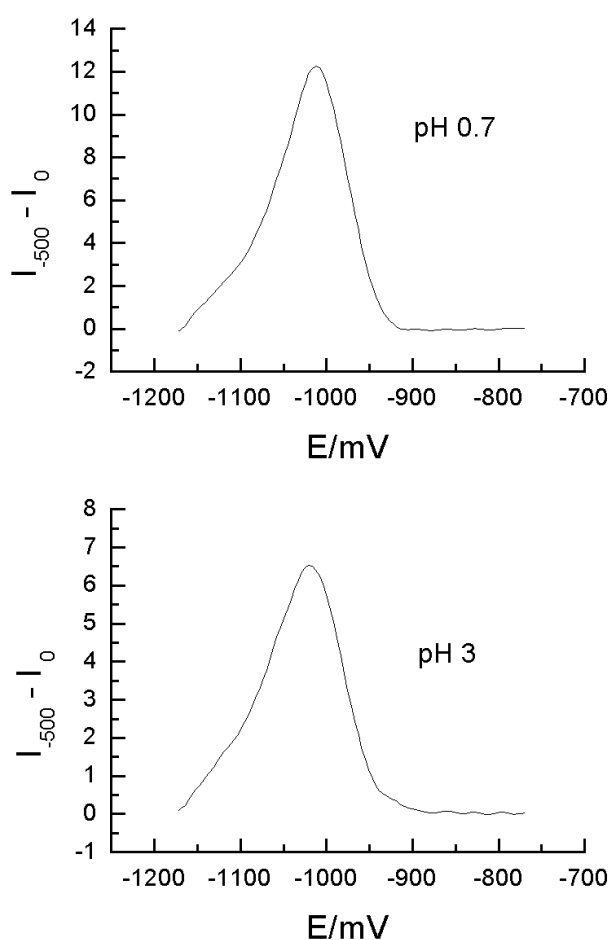


Figura 4.6: Simazina. Intensidades netas de adsorción a pH (a) 0.7 y (B) 3.

El área bajo la curva (transformados los potenciales a tiempos) corresponde a la carga que ha atravesado el electrodo en el proceso de reducción.

$$q = \int i dt$$

A pH 0.7 sabemos que se intercambian cuatro electrones por molécula de reactivo, por lo que el número de moléculas reducidas sobre el electrodo debe ser $q/4$. Este valor resulta ser de $4 \pm 0.2 \cdot 10^{-7}$ mol, obteniéndose un recubrimiento máximo, Γ , de $3.32 \cdot 10^{-6}$ mol m^{-2} . A partir de este dato podemos calcular el área de una molécula de simazina adsorbida en la superficie del electrodo, obteniéndose un valor del orden de 50 \AA^2 . Este valor implica que la simazina debe adsorberse con el plano del anillo aromático paralelo al electrodo, ya que el área calculada para esta situación utilizando modelos moleculares es también del orden de 50 \AA^2 .

Al realizar un estudio con la velocidad de barrido, figura 3.25, observamos como $I_p/v^{1/2}$ varía poco con la velocidad, para $v \leq 1000 \text{ mV s}^{-1}$, observándose un desplazamiento de E_p hacia valores más negativos con la velocidad, siendo la pendiente para la curva E_p frente a v de $-17.5 \text{ mV dec}^{-1}$ para una concentración de $5.2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ y un pH 0.7, y de $-40.5 \text{ mV dec}^{-1}$ cuando la concentración y el pH son de $3.85 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ y 3.02, respectivamente. Esto quiere decir que, aunque el proceso está complicado con la adsorción de intermedios de reacción y/o productos, como se pone de manifiesto al utilizar concentraciones bajas de simazina, esta adsorción no es muy fuerte, ya que los parámetros electroquímicos a altas concentraciones no se encuentran muy distorsionados respecto a los que se obtendrían en ausencia de adsorción [39].

A pH 3 se obtiene un recubrimiento superficial mucho más pequeño que a pH 0.7, a pesar de que este es el valor máximo que se alcanza, como puede observarse en las figuras 10 y 11. Esto implicaría, en principio, que el área recubierta por una molécula debe ser mucho mayor a pH 3 que a pH 0.7. En realidad, lo que sucede es que se da la coadsorción de las formas protonada y no protonada de la simazina, siendo esta última electroinactiva, por lo que el electrodo está totalmente recubierto, aunque sólo una parte de las moléculas (las protonadas) contribuyen a la carga observada, obteniéndose los resultados ya comentados.

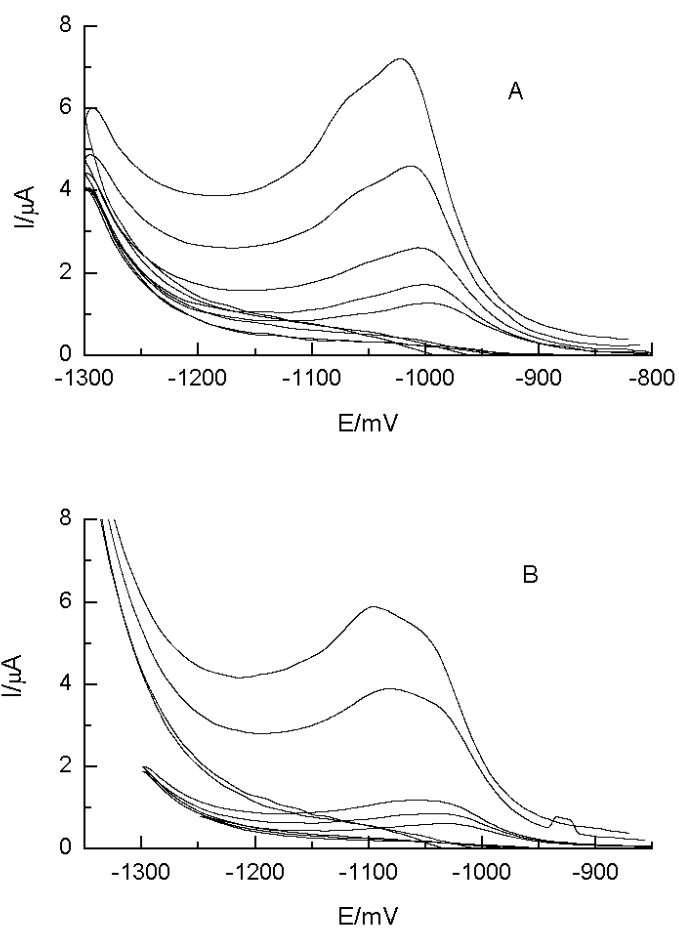


Figura 4.7: Simazina. Voltagramas cíclicos a pH (A) 0.7 y (B) 2.0

4.2 Propazina

Se estudió la reducción de la propazina utilizando voltametría cíclica de barrido lineal de potencial. Los voltagramas no presentan picos de reoxidación en ninguna de las condiciones experimentales estudiadas, lo que de nuevo indica que el proceso global de reducción es irreversible, confirmando las conclusiones obtenidas por medidas polarográficas.

Al igual que en el caso anterior, y como sucedía en polarografía, sólo se obtiene respuesta a valores de pH menores de 5, debido a que la especie que se reduce es la forma protonada. La corriente de pico de nuevo depende del pH de forma diferente a como lo hacía la corriente límite de los polarogramas dc. Esta variación está complicada de nuevo con procesos de adsorción.

Los potenciales de pico se desplazan con el pH, siendo las variaciones similares a las observadas en polarografía DP, y se deben a que por encima del pK de protonación del anillo de triazina la molécula tiene que protonarse antes de reducirse, lo que implica el incremento en una unidad del orden de reacción con respecto al ion H^+ .

Como en el caso anterior, la adsorción, puesta de manifiesto por las medidas polarográficas y las curvas electrocapilares, es la responsable de la forma de la dependencia de I_p con el pH. La dependencia de I_p con el pH a E_0 constante, suficientemente alejado de E_p , es muy similar a la de la corriente límite en polarografía dc.

Como puede observarse, las intensidades de los voltagramas dependen de E_0 . A valores de E_0 bajos (menos negativos) y altos (muy negativos) los valores de I_p son independientes de E_0 . En la zona intermedia de potenciales se da una variación de la corriente de pico aunque menos acusada que en el caso anterior. La figura 4.8 presenta la dependencia de la intensidad de pico del voltagrama con el tiempo de espera, a diferentes valores de c y con un 20% etanol en el medio.

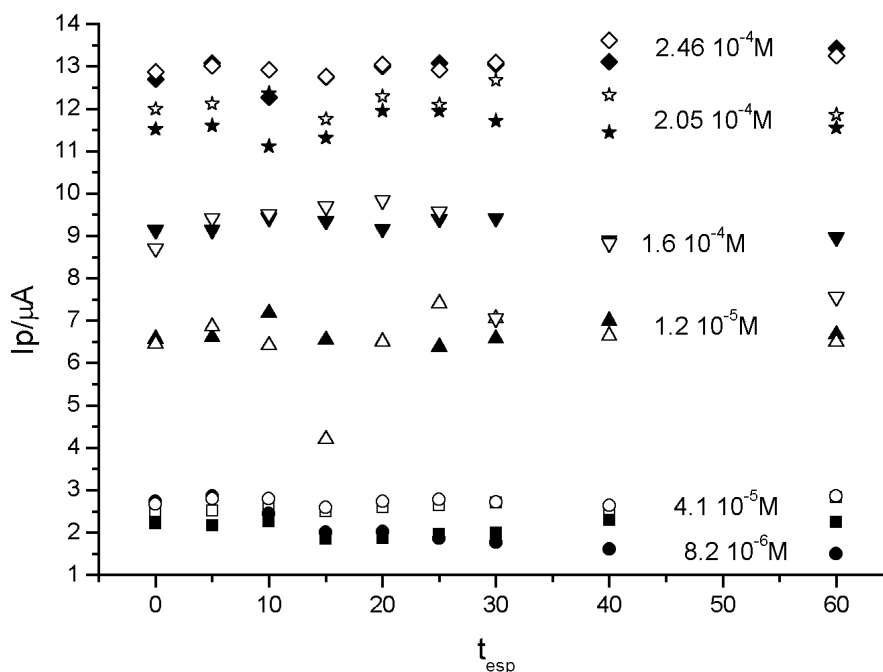


Figura 4.8: Propazina. Variación de la intensidad de pico con el tiempo de espera. pH=0.7. Símbolos llenos: $E_0=0$ mV; símbolos vacíos: $E_0=-500$ mV.

Como puede verse, I_p aumenta con t_{esp} pero no se estabiliza a valores de tiempo suficientemente grandes, sino que disminuye, al contrario de lo que sucedía con la simazina. Esto puede explicarse suponiendo que la adsorción de la propazina es menos fuerte o más lenta (o ambas cosas) que la correspondiente a la simazina. De este modo, no se llega a formar una monocapa que recubra toda la superficie disponible del electrodo, sino que éste va siendo recubierto por especies no electroactivas que disminuyen su superficie efectiva.

En este caso la diferencia de las intensidades de pico al potencial de máxima adsorción y a un potencial alejado del mismo no está relacionada directamente con el recubrimiento.

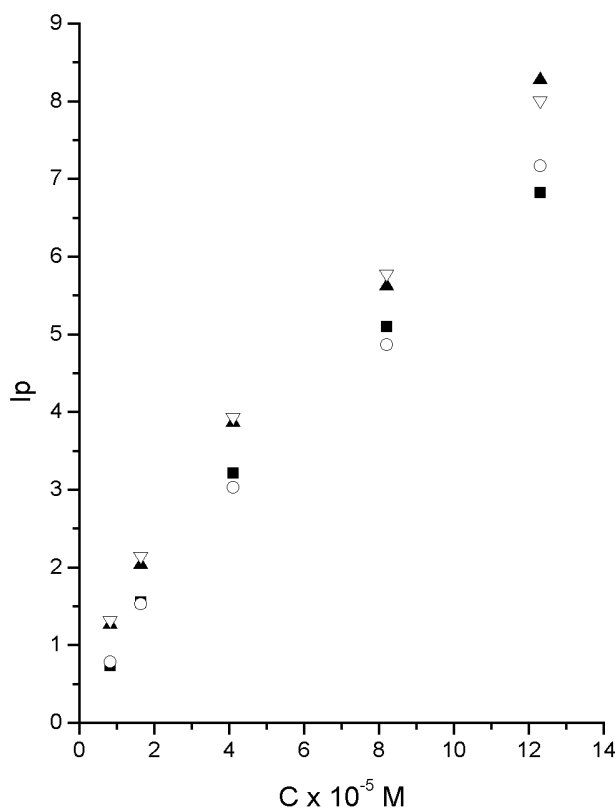


Figura 4.9: Propazina. Variación de la intensidad de pico con la concentración a pH 0.7.

$E_0 = 0$ (■) $t_{\text{esp}} = 0 \text{ s}$; (○) $t_{\text{esp}} = 30 \text{ s}$;

$E_0 = -500 \text{ mV}$ (▲) $t_{\text{esp}} = 0 \text{ s}$; (▽) $t_{\text{esp}} = 30 \text{ s}$.

A partir del área bajo la curva (transformados los potenciales a tiempos) a pH 0.7 donde se intercambian cuatro electrones por molécula de reactivo, se obtiene un recubrimiento máximo, Γ , de $2.1 \cdot 10^{-11} \text{ mol m}^{-2}$. A partir de este dato podemos calcular el área de una molécula de propazina adsorbida en la superficie del electrodo, obteniéndose un valor del orden de 800 \AA^2 , enormemente grande comparada con el área de una molécula adsorbida con el plano del anillo aromático paralelo al electrodo, del orden de 50 \AA^2 , que es el máximo valor de área posible para una monocapa. Esto

quiere decir que, como se dijo más arriba, no se llega a formar una monocapa, probablemente debido a que el electrodo se recubre también de especies no electroactivas, como el disolvente, componentes del electrolito inerte, etc.

Al realizar un estudio con la velocidad de barrido, se observa como $i_p/v^{1/2}$ varía poco con la velocidad, para $v \leq 1000 \text{ mV s}^{-1}$, observándose un desplazamiento de E_p hacia valores más negativos con la velocidad, siendo los resultados análogos a los obtenidos en el caso de la simazina

Esto quiere decir que, aunque el proceso está complicado con la adsorción de intermedios de reacción y/o productos, como se pone de manifiesto al utilizar concentraciones bajas de propazina, esta adsorción no es muy fuerte, ya que los parámetros electroquímicos a altas concentraciones no se encuentran muy distorsionados respecto a los que se obtendrían en ausencia de adsorción [39].

4.3 Atrazina

Se estudiado la reducción de la atrazina utilizando voltametría cíclica de barrido lineal de potencial. En general los resultados son muy parecidos a los obtenidos para la propazina y en este apartado sólo se comentarán en relación con su comparación con los otros dos derivados. Los voltagramas no presentan picos de reoxidación en ninguna de las condiciones experimentales estudiadas, lo que de nuevo indica que el proceso global de reducción es irreversible, confirmando las conclusiones obtenidas por medidas polarográficas. Como en los casos anteriores, y como sucedía en polarografía, sólo se obtiene respuesta a valores de pH menores de 5, debido a que la especie que se reduce es la forma protonada. La corriente de pico depende del pH de forma parecida a la de la propazina. Esta variación está complicada de nuevo con procesos de adsorción. Los potenciales de pico se desplazan con el pH con variaciones son similares a las observadas en polarografía DP, y debidas a que por encima del pK de protonación del anillo de triazina la molécula tiene que protonarse antes de reducirse.

Como en el caso anterior, la adsorción, puesta de manifiesto por las medidas polarográficas y las curvas electrocapilares, es la responsable de la forma de la dependencia de I_p con el pH. La dependencia de I_p con el pH a E_0 constante, suficientemente alejado de E_p , es muy similar a la de la corriente límite en polarografía dc. Las dependencias de los voltagramas con E_0 , y el tiempo de espera son similares a las obtenidas el caso anterior y pueden explicarse suponiendo que la adsorción de la atrazina es menos fuerte o más lenta (o ambas cosas) que la correspondiente a la simazina y parecida a la de la propazina.

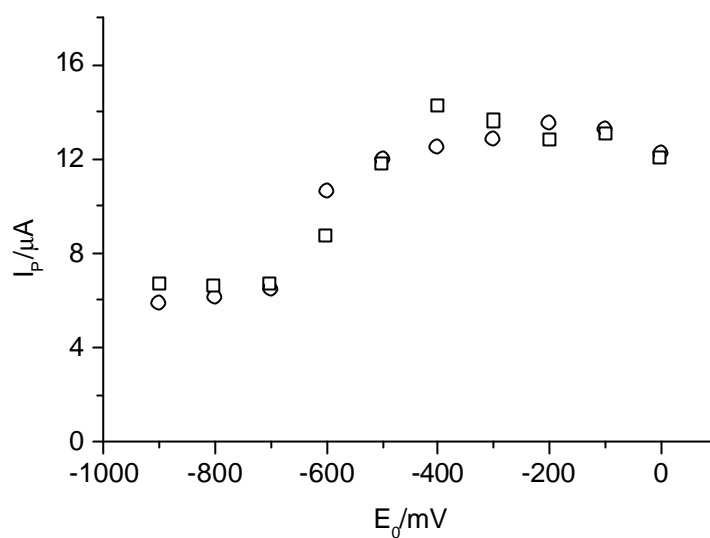


Figura 4.10: Dependencia de la corriente de pico con el potencial inicial

(○) Atrazina (□) Propazina

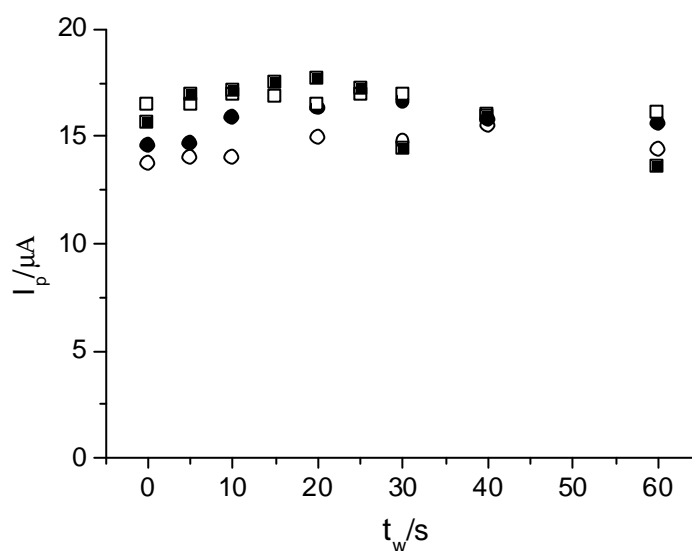


Figura 4.11: Dependencia de la corriente de pico con el tiempo de espera

Atrazina : (○) $E_0 = 0$ mV (●) $E_0 = -500$ mV

Propazina : (□) $E_0 = 0$ mV (■) $E_0 = -500$ mV

En el estudio con la velocidad de barrido, se observa como $i_p/v^{1/2}$ varía poco con la velocidad, para $v \leq 1000 \text{ mV s}^{-1}$, observándose un desplazamiento de E_p hacia valores más negativos con la velocidad de barrido,

Aunque el proceso está complicado con la adsorción de intermedios de reacción y/o productos, como se pone de manifiesto al utilizar concentraciones bajas de atrazina, esta adsorción no es muy fuerte, ya que los parámetros electroquímicos a altas concentraciones no se encuentran muy distorsionados respecto a los que se obtendrían en ausencia de adsorción [39].

4.4 Estudio comparativo

Por último, discutiremos las diferencias de la adsorción sobre el electrodo de los tres herbicidas sobre la base de los voltagramas registrados en las mismas condiciones. En las figura 4.12 y 4.13 se muestran los voltagramas cíclicos en condiciones de mínima y máxima adsorción respectivamente.

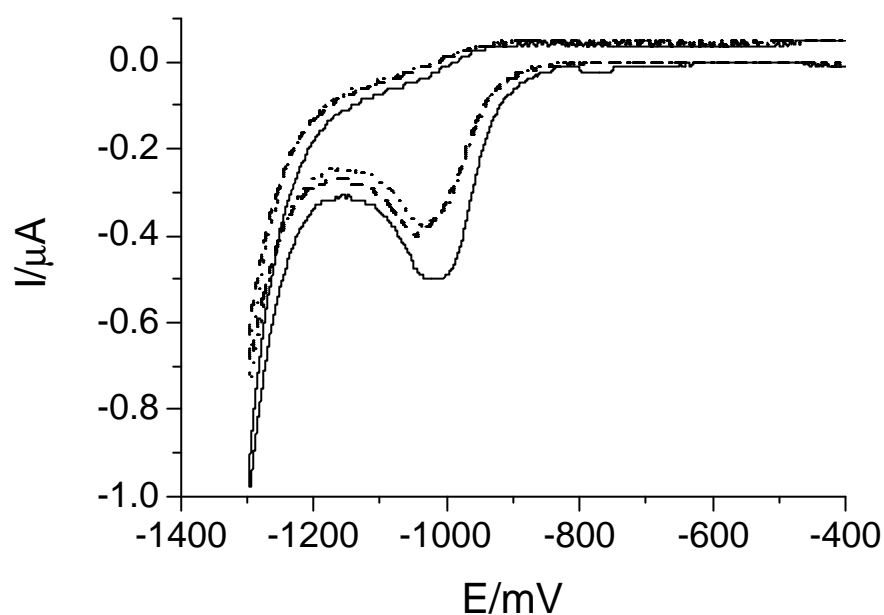


Figura 4.12: Voltagramas cíclicos en condiciones de mínima adsorción
a $v_{barr} = 1$ V/s; pH 0.7. (____) Simazina; (.....) Atrazina (-----) Propazina

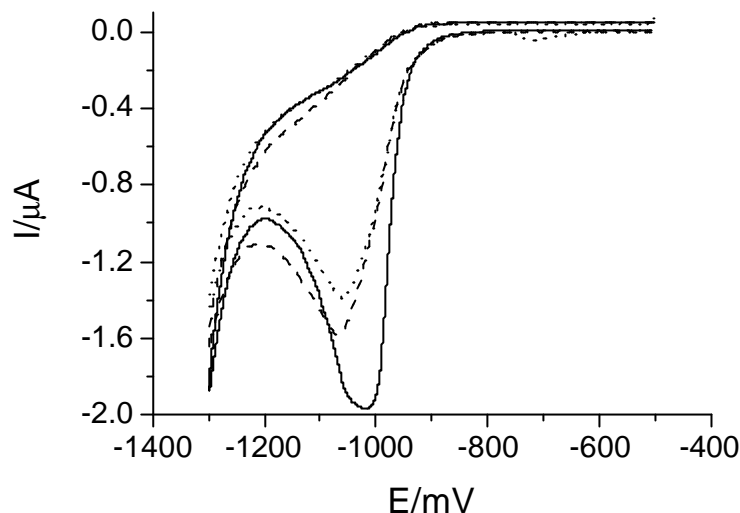


Figura 4.13: Voltagramas cíclicos en condiciones de máxima adsorción a $v_{\text{barr}} = 1 \text{ V/s}$; pH 0.7. (____) Simazina; (.....) Atrazina (-----) Propazina

En la primera de ellas destaca el hecho de que la intensidad del pico obtenido para la simazina es superior a la de los otros dos, aunque también la corriente residual a los potenciales previos al pico es mayor. En las condiciones de máxima adsorción sin embargo, el voltagrama de la atrazina es el que presenta menor intensidad, siendo el de la simazina claramente superior al resto. Esto sugiere que el orden de la fortaleza de la adsorción sobre el electrodo debería ser $\text{atrazina} < \text{propazina} < \text{simazina}$, aunque con la discrepancia del resultado obtenido en condiciones de baja adsorción.

El análisis de los voltagramas convolucionados debe ser más adecuado para la comparación, en primer lugar porque se elimina la contribución del electrolito soporte a los potenciales previos a la descarga y, en segundo lugar, porque la operación de convolución elimina las diferencias entre picos de distinta anchura. Esto es, la corriente límite del voltagrama convolucionado es directamente proporcional a la concentración del despolarizador sobre el electrodo, dando cuenta de la reducción de todas las especies electroactivas, tanto las adsorbidas como las que llegan al electrodo por difusión. En las figuras 4.14 y 4.15 se presentan los voltagramas convolucionados correspondientes a las figuras 4.12 y 4.13. Como puede verse, en

condiciones de mínima adsorción las corrientes límites de los voltagramas convolucionados son muy parecidas para los tres herbicidas, mientras que en condiciones de máxima adsorción el voltagrama convolucionado correspondiente a la simazina es claramente más alto que los otros.

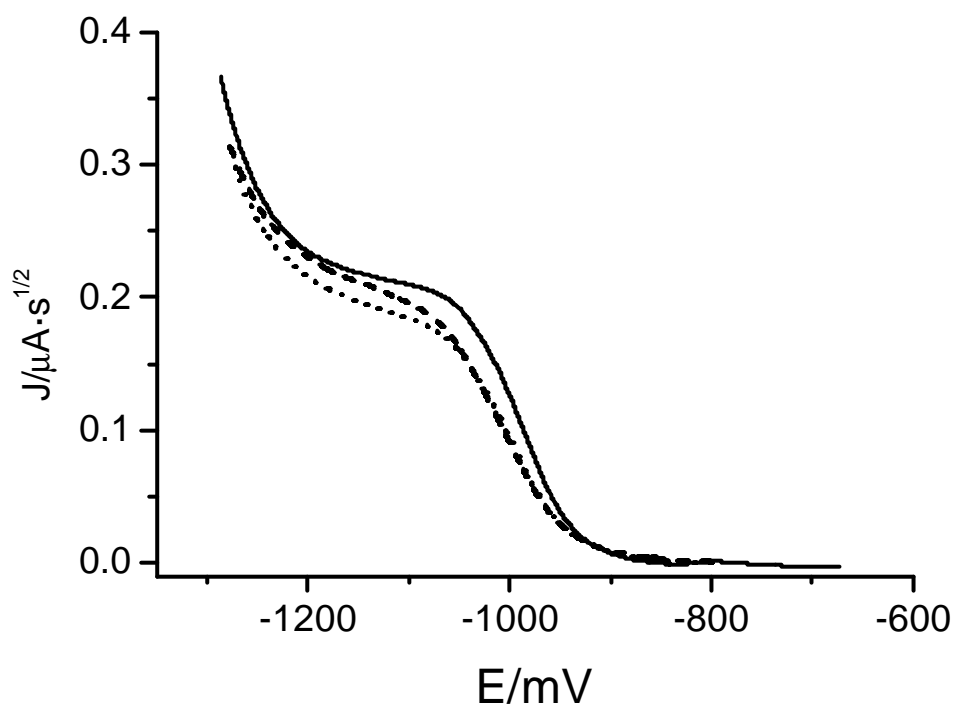


Figura 4.14: Voltagramas convolucionados en condiciones de mínima adsorción a $v_{\text{barr}} = 1 \text{ V/s}$; pH 0.7.

(——) Simazina; (.....) Atrazina (----) Propazina

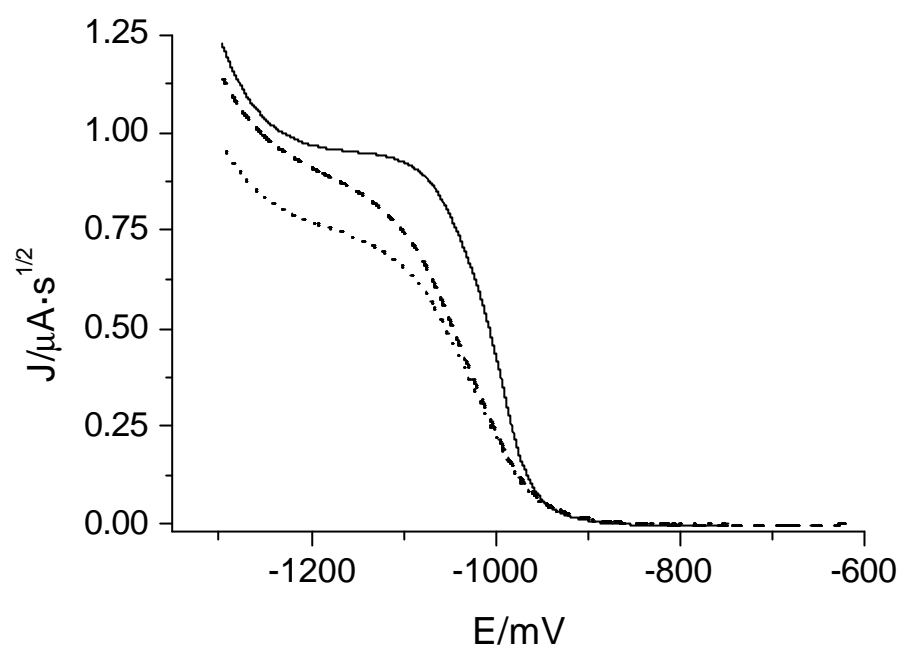


Figura 4.15: Voltagramas convolucionados en condiciones de máxima adsorción a $v_{\text{barr}} = 1 \text{ V/s}$; pH 0.7.

(——) Simazina; (.....) Atrazina (-----) Propazina

5. HERBICIDAS METILTIO-S-TRIAZÍNICOS

5.1 Herbicidas Metiltio-s-Triazínicos: Mecanismo de Reducción

Se ha investigado la reducción polarográfica (dc y DP) de los seis herbicidas de la tabla 5.1, en el rango de acidez H_2SO_4 2.25 M a pH 6 en las concentraciones de trabajo y porcentaje de etanol en célula ya comentado en el capítulo 2 de este trabajo.

Compuesto	X	R ₁	R ₂	pK
Desmetrina	CH ₃ S-	CH ₃ -	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}- \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	4.1
Simetrina	CH ₃ S-	CH ₃ -CH ₂ -	CH ₂ CH ₃	4.1
Ametrina	CH ₃ S-	CH ₃ -CH ₂ -	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}- \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	4.1
Prometrina	CH ₃ S-	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}- \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}- \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	4.0
Terbutrina	CH ₃ S-	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	4.3
Dimetametrina	CH ₃ S-	CH ₃ -CH ₂ -	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}-\text{CH}- \\ \diagup \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	4.0

Tabla 5.1: Nombres de los herbicidas y sustituyentes correspondientes a la figura 1. Valores de pK extraídos de la referencia [25].

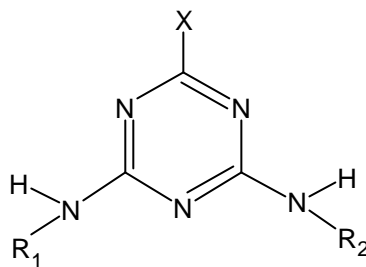


Figura 5.1: Estructura general de los herbicidas

Tanto en polarografía dc como en polarografía DP y para todos los compuestos estudiados aparece una única onda distorsionada, que disminuye en intensidad y desaparece en el rango de pH 4-6.

Se observa una fuerte distorsión en todos los casos, en la parte creciente de los polarogramas dc impiden un análisis en profundidad de las variaciones de los valores de las corrientes límites con las condiciones experimentales, como el pH y la concentración de reactivo, imprescindibles para la interpretación del mecanismo. De nuevo, las conclusiones acerca del mecanismo de reducción que se presentarán están basadas principalmente en los resultados obtenidos en polarografía DP.

La deconvolución de los polarogramas DP se llevó a cabo mediante el proceso descrito en la sección 2.5 utilizando la ecuación correspondiente a procesos de primer orden. En todo el rango de pH estudiado y para todos los compuestos, los polarogramas se pueden descomponer en tres picos que denominaremos pico 1, 2 y 3 siguiendo orden creciente de potenciales negativos a los que aparecen.

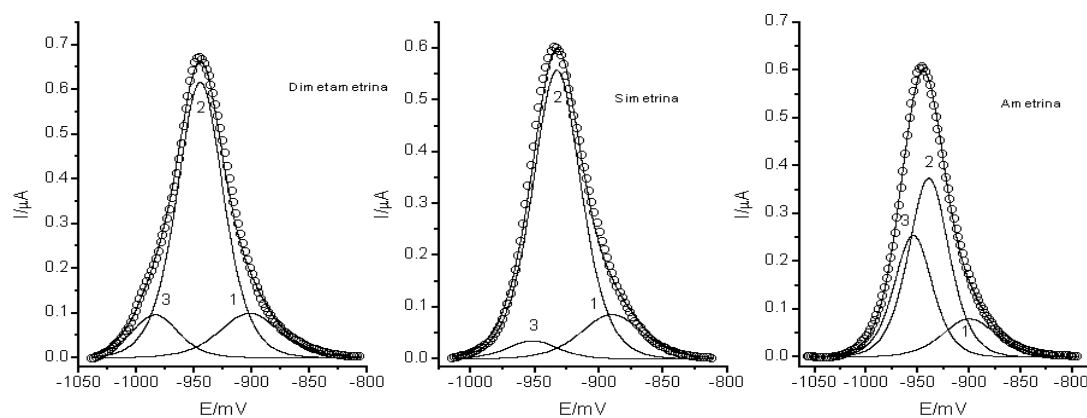


Figura 5.2: Simulación de polarogramas DP. En todos los casos (○) datos experimentales y (—) datos teóricos.

En todos los casos, los datos obtenidos son similares, teniendo siempre en cuenta las diferencias debidas a los distintos sustituyentes existentes en cada uno de los herbicidas. Por este motivo vamos a realizar el análisis de los herbicidas metil-s-triazínicos utilizando como ejemplo la Desmetrina y en el Anexo 1 se presentarán otras gráficas con los datos correspondientes a herbicidas estudiados de esta familia.

Como puede verse en la figura 5.2 los picos 2 y 3 presentan intensidades muy superiores a la del pico 1 y son los picos principales de reducción como se demostrará más adelante. Todos los picos se desplazan hacia potenciales más negativos al aumentar el pH del medio

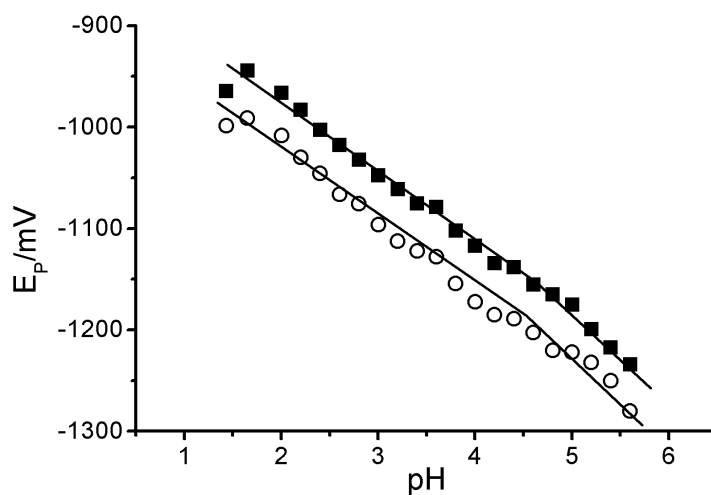


Figura 5.3 : Desmetrina. Variación de los potenciales de pico con el pH, para el pico 2 (■) y el pico 3(○).

Las intensidades de pico también dependen del pH. (Figura 5.4)

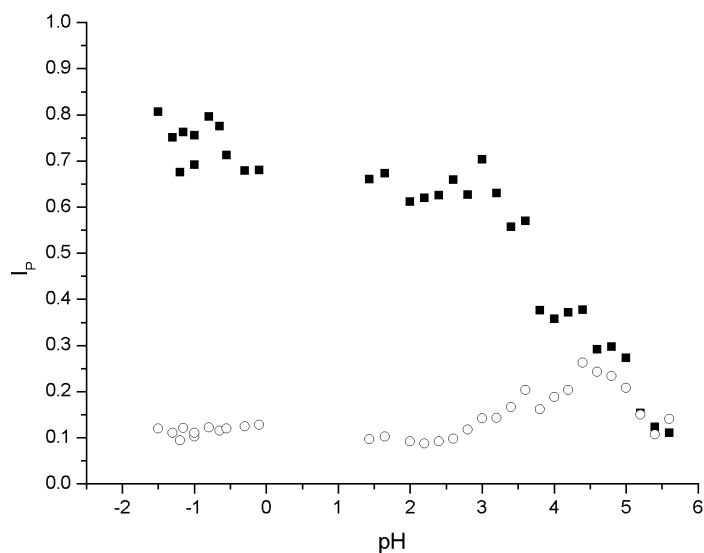


Figura 5.4: Desmetrina. Variación de las intensidades de pico con el pH pico 2 (■) y el pico 3(○).

En los tres picos, presenta un valor máximo e independiente del pH por debajo de pH 3.5, disminuyendo a partir de este valor de pH hasta desaparecer alrededor de pH 6. La mayor intensidad de pico corresponde al pico 2. El pico 3 presenta valores de intensidad de pico inferiores a las del pico 2. Por último, el pico 1 presenta una intensidad de pico mucho menor a altos valores de concentración, y del mismo orden a la del pico 3 a bajos valores de concentración.

Utilizando el método de ajuste de los polarogramas DP ya mencionado, se obtienen los valores del parámetro b (figura 5.5)

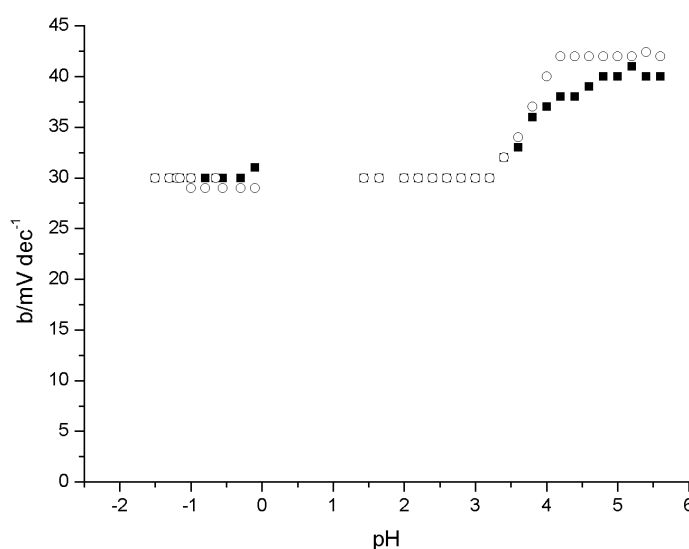


Figura 5.5: Desmetrina. Variación de b con el pH, pico 2 (■) y el pico 3(○).

Para los picos principales, 2 y 3, hay un cambio desde un valor cercano a los 30 mV por debajo de pH 2.5, hasta un valor cercano a los 40 mV a altos valores de pH (por encima de 4.5-5), dándose valores intermedios en la zona de pH 2.5-4.5. Para el pico 1, este parámetro presenta un valor de 40-42 mV en todo el rango de pH.

Como ya se ha comentado anteriormente, el parámetro que depende de la concentración en polarografía DP es el área de pico, que es equivalente a la corriente límite en polarografía dc y es proporcional al producto $i \times b$ para procesos de primer orden [47,48]. En la figura 5.6 se presentan los valores de $i \times b$, así como la suma de los correspondientes a los picos 2 y 3, en función del pH, para todos los compuestos estudiados.

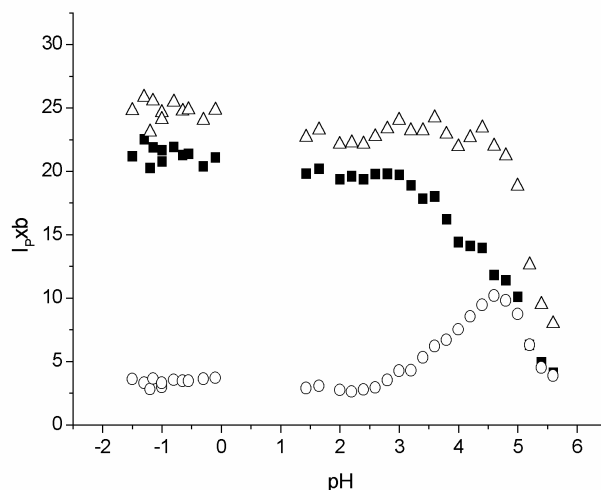


Figura 5.6: Desmetrina. Variación del área de pico con el pH.

(○) pico 2; (■) pico 3; (△) pico 2+pico3

La forma de la variación del área total con el pH es muy similar para los seis compuestos estudiados, y prácticamente la misma que para la corriente límite en polarografía dc con el pH, pero los valores individuales de las áreas de los picos 2 y 3 son diferentes para cada herbicida. Las áreas de ambos picos son iguales sólo a los valores de pH menos ácidos, mientras que a $pH < 2-3$ la relación de áreas es independiente del pH, siendo los valores diferentes para cada compuesto y menores a la unidad en todos los casos figura 5.7.

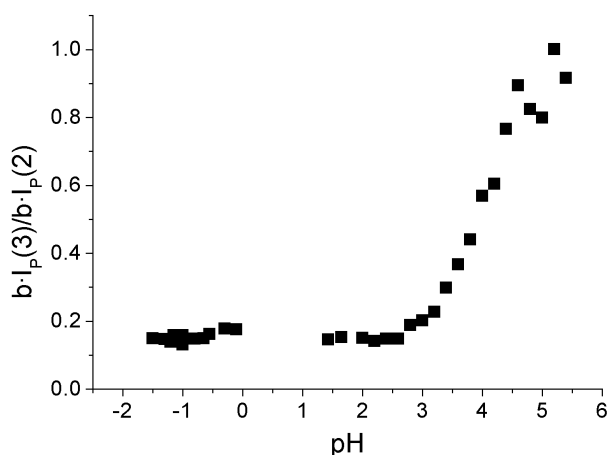


Figura 5.7 : Desmetrina. Relación de las áreas de pico frente al pH.

Se ha llevado a cabo un estudio con la concentración de herbicida en el rango de concentraciones 4×10^{-5} M a 1×10^{-3} M. La forma de los polarogramas DP se altera poco al aumentar la concentración de reactivo salvo a las concentraciones más altas, mientras que en polarografía dc aparece un máximo que aumenta con la concentración de reactivo.

Las variaciones de $I_{p \times b}$ con la concentración se presentan en las figura 5.8 A y B e indican que el pico 1 corresponde a un proceso en fase adsorbida.

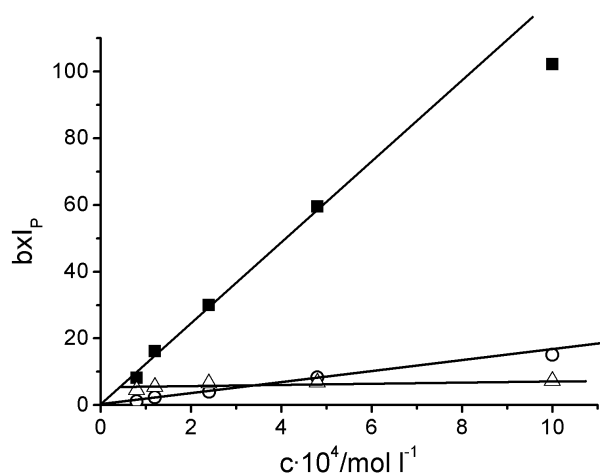


Figura 5.8 A: Desmetrina. Variación de $I_p \cdot b$ frente a la concentración a pH 2.

(Δ) pico 1; (\circ) pico 2; (\blacksquare) pico3

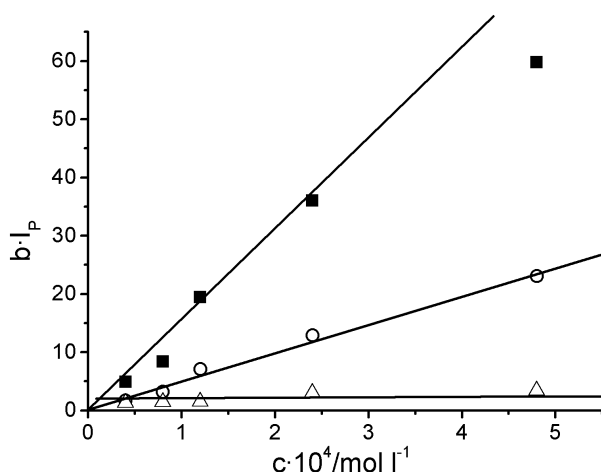


Figura 5.8 B: Desmetrina. Variación de $I_p \cdot b$ frente a la concentración a pH 3.5.

(Δ) pico 1; (\circ) pico 2; (\blacksquare) pico 3

Esta conclusión se basa en que el valor de I_{xb} para el pico 1 es prácticamente independiente de la concentración, incluso a valores de concentración muy bajos, lo que indica que la corriente límite está relacionada con el recubrimiento máximo del electrodo y no con la concentración de reactivo en disolución.

Los otros dos picos corresponden a procesos en los que el reactivo se encuentra en fase homogénea, dado que I_{xb} es proporcional a la concentración de reactivo, aunque la desviación de la linealidad observada a altas concentraciones indica que la reducción está complicada con procesos de adsorción débil de productos finales o intermedios. La dependencia de la corriente límite en polarografía dc con la concentración fue muy similar a la observada para los picos 2 y 3.

El número de electrones intercambiado por molécula de reactivo se ha determinado por comparación de los polarogramas dc con aquellos correspondientes a la reducción de simazina y propazina en condiciones análogas, concluyendo que, al igual que para simazina y propazina [6,24,47,49], se intercambian globalmente cuatro electrones por molécula de reactivo, lo que se ve confirmado por los antecedentes bibliográficos [50].

En la zona de pH donde el área total (y la corriente límite en polarografía dc) es independiente de la acidez del medio, el proceso de reducción está controlado principalmente por difusión (no por migración, por eso ajustamos la fuerza iónica de la disolución con NaCl, ni por convección puesto que la disolución está en reposo y a temperatura constante), aunque la deformación de las ondas al aumentar la

concentración de reactivo y el desplazamiento del potencial de pico (y del potencial de onda media) hacia valores más negativos, indican que existen procesos de adsorción que complican el mecanismo.

En principio los picos 2 y 3 podrían corresponder a las reducciones bielectrónicas del reactivo y del producto de la primera reducción que sería según [50] el herbicida que ha perdido el grupo $-\text{SCH}_3$. Esta es la misma situación que para la reducción de los derivados clorados [6,24,47,49], que pierden un átomo de cloro en la misma posición. Sin embargo, los resultados experimentales indican que esto no es posible.

En primer lugar, los valores relativos de las áreas de los picos 2 y 3 sólo corresponden a procesos de reducción bielectrónicos de primer orden a valores de pH superiores al pK de protonación del anillo de piridina. A valores de $\text{pH} < \text{pK}$, los valores de I_p del pico 3 son menores que los del pico 2, por lo tanto, aunque en la reacción global se ponen en juego cuatro electrones, los picos de reducción no se corresponden al reparto de estos al 50%, es decir, el pico 2 siempre tiene un área correspondiente a más de dos electrones y el pico 3 a menos de dos electrones. Además, el cociente de las áreas de los picos 2 y 3 no depende de la concentración de reactivo (figuras 5.9 A y B) por lo que el proceso no puede ser una desproporción que daría una dependencia creciente de dicha variable al aumentar la concentración. Así pues, los procesos implicados en el mecanismo deben ser de primer orden respecto al reactivo.

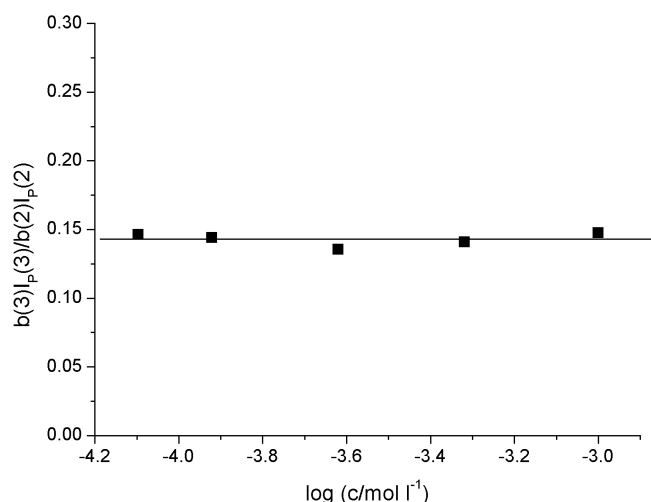


Figura 5.9 A: Desmetrina, Relación de las áreas de pico frente a la concentración a pH 2

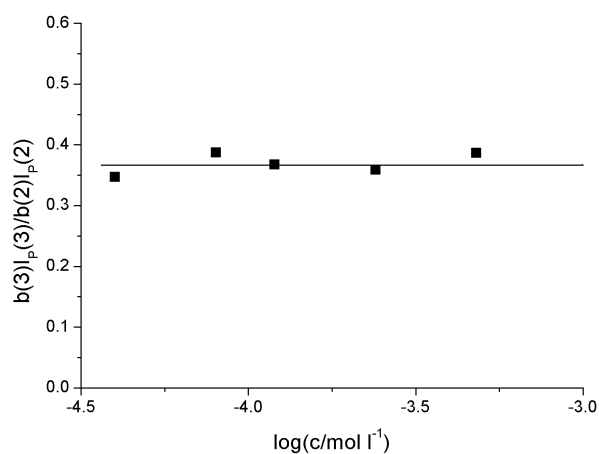


Figura 5.9 B: Desmetrina, Relación de las áreas de pico frente a la concentración a pH 3.5

En segundo lugar, los potenciales de reducción de la propazina son, a todos los valores de pH que aparecen las ondas, menos negativos que los correspondientes a la prometrina.

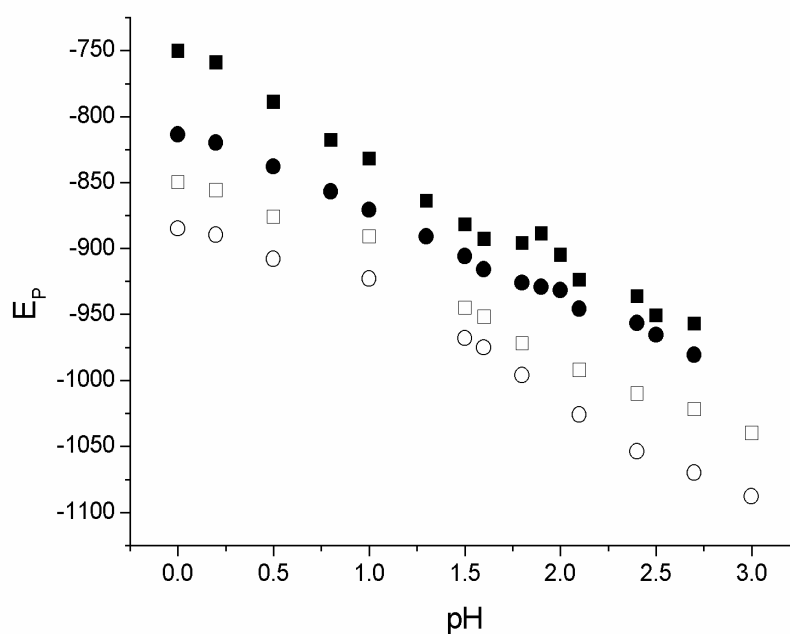


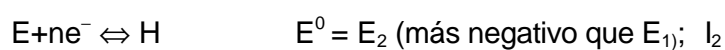
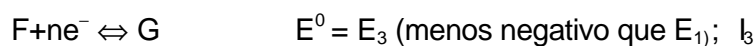
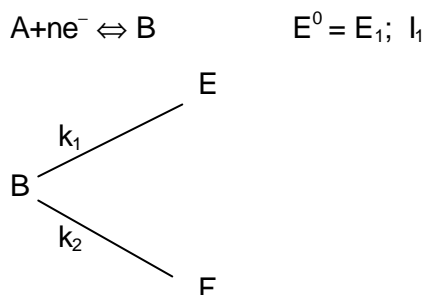
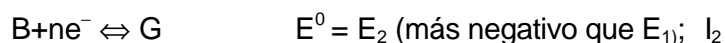
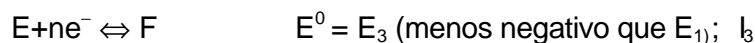
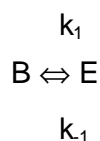
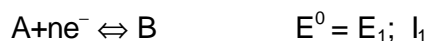
Figura 5.10: Comparación de los potenciales de pico para la propazina a la prometrina.

Ambas moléculas difieren sólo en los grupos en posición -2, que son -Cl y -SCH₃, respectivamente. Como ya se ha visto anteriormente, en el caso de la propazina la especie reducida a los potenciales correspondientes al pico 3 es el herbicida que ha perdido el átomo de cloro (es decir, 4,6-di(isopropilamino)-1.3.5-triazina). Si el mismo mecanismo se acepta para la reducción de prometrina se debe obtener la misma especie después de la salida de los dos primeros electrones. Como el potencial de reducción de esta especie es menos negativo que el potencial de reducción de prometrina, el intermedio sería inmediatamente reducido a los potenciales correspondientes al pico 2 y el polarograma mostraría, en todos los casos, un único pico de cuatro electrones, en lugar de dos picos separados. Por tanto, el pico que aparece a potenciales más negativos (pico 3), no debe corresponder a la reducción de 4,6-di(isopropilamino)-1.3.5-triazina, sino a la de otro intermedio.

Además la disminución del área del pico 3 al aumentar la acidez del medio, va acompañada de un paralelo incremento del área del pico 2, lo que sugiere que la especie reducida a los potenciales correspondientes al pico 3 está implicada en una reacción química. Debido a que la disminución del pico 3 no va acompañada de la aparición de ningún otro pico, pero sí del incremento del pico 2, la otra especie que participa en la reacción química debe ser totalmente reducida a los potenciales del pico 2 y parece razonable pensar que el intermedio que se reduce a los potenciales del pico 2 es el herbicida que ha perdido el grupo -SCH₃. Sin embargo, puesto que no se da una sola onda tetraelectrónica podemos concluir que o bien no se reduce todo el intermedio que se produce, o bien no se origina todo el intermedio posible pudiéndose contemplar dos posibilidades:

- a) ambas especies (el intermedio y la especie que se reduce a potenciales más negativos) se generan en dos reacciones paralelas a partir del mismo precursor: proceso E(CC)EE
- b) ambas especies participan en un equilibrio químico: proceso EC(EE)

Los esquemas de reducción para ambos casos serían:

Proceso E(CC)EE**Proceso EC(EE)**

Puesto que la transferencia electrónica correspondiente a I_3 se produce bajo condiciones límite al potencial E_1 , dos ondas de reducción se observarían en ambos casos, con intensidades de $I_1 + I_3$ e I_2 , respectivamente.

La relación I - E - t para estos procesos se puede obtener usando la aproximación de difusión convectiva bajo condiciones de estado estacionario. Además, las ecuaciones diferenciales para la aproximación de la capa de difusión de Nernst se pueden resolver por el método de variables dimensionales aplicado como aparece en la bibliografía [40-44]. En ambos casos, la ecuación para las dos ondas dc es:

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{I_L - I}{I} \quad (5.1)$$

Como consecuencia [27,48], la forma de los polarogramas DP viene dada por la ecuación 3.1 correspondiente a procesos de primer orden.

A continuación se presentan las expresiones obtenidas para la corriente límite y los potenciales de onda media de las ondas para los dos tipos de procesos antes propuestos.

Proceso E(CC)EE

Los parámetros característicos para la primera onda son iguales a los obtenidos para un proceso similar encontrado en la reducción de isonicotinamida [51]. Se obtiene para el potencial de onda media una expresión del tipo:

$$E_{1/2} = E'_0 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{3pt}{7} + \frac{RT}{4F} \ln(k_1 + k_2) \quad (5.2)$$

donde E'_0 es el potencial de reducción de la transferencia electrónica. Para la corriente límite de la primera onda:

$$I_{1L} = \left(1 + \frac{k_2}{k_1 + k_2} \right) I_D \quad (5.3)$$

donde I_D es la intensidad de difusión para un proceso bieletrónico.

Para la segunda, la corriente límite es:

$$I_{2L} = \frac{k_1}{k_1 + k_2} I_D \quad (5.4)$$

y la relación $I_{2L} / I_{1L} = k_1 / (k_1 + 2k_2)$ (5.5)

Proceso EC(E)E

Los parámetros característicos obtenidos para la primera onda son:

$$E_{1/2} = E'_0 + \frac{RT}{2F} \ln \left[(1 + K)(1 + Kk_1^{1/2}) \right] \quad (5.6)$$

$$I_{1L} = \left(1 + \frac{Kk_1^{1/2}}{1 + Kk_1^{1/2}} \right) I_D \quad (5.7)$$

donde K es la constante de equilibrio de la reacción química intermedia.

Para la segunda onda:

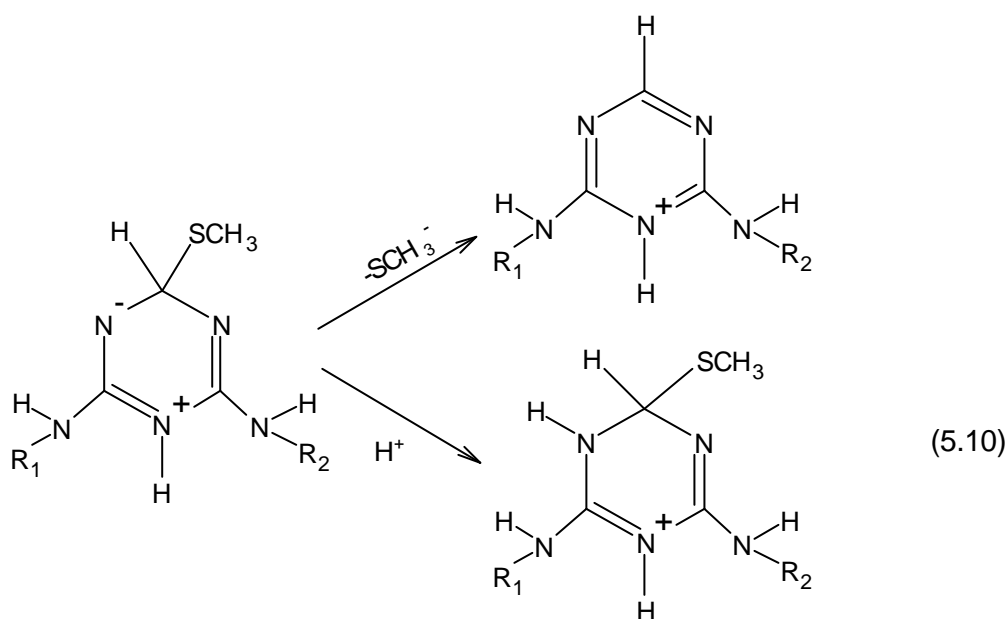
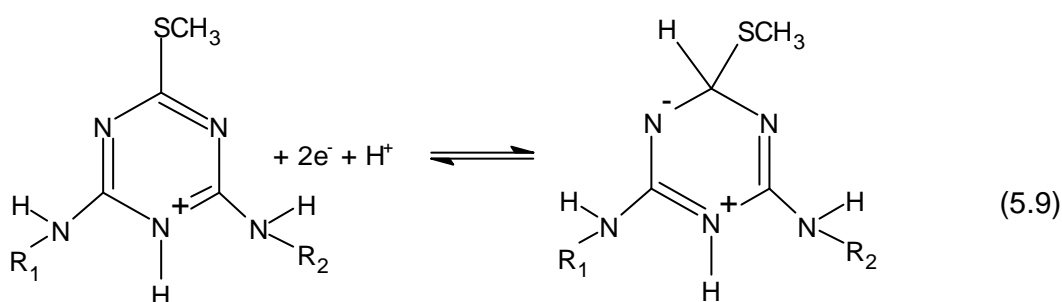
$$I_{2L} = \left(\frac{1}{1 + Kk_1^{1/2}} \right) I_D \quad (5.8)$$

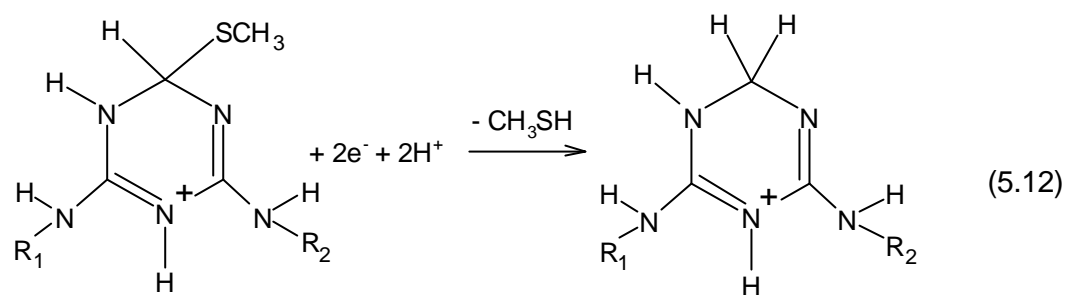
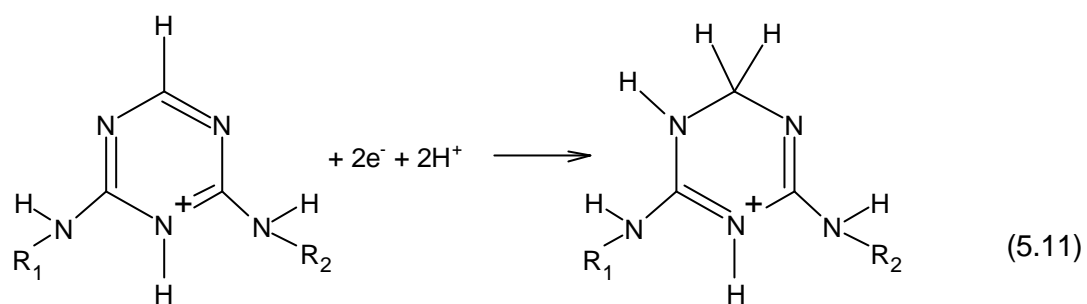
y la relación I_{2L}/I_{1L} sería:

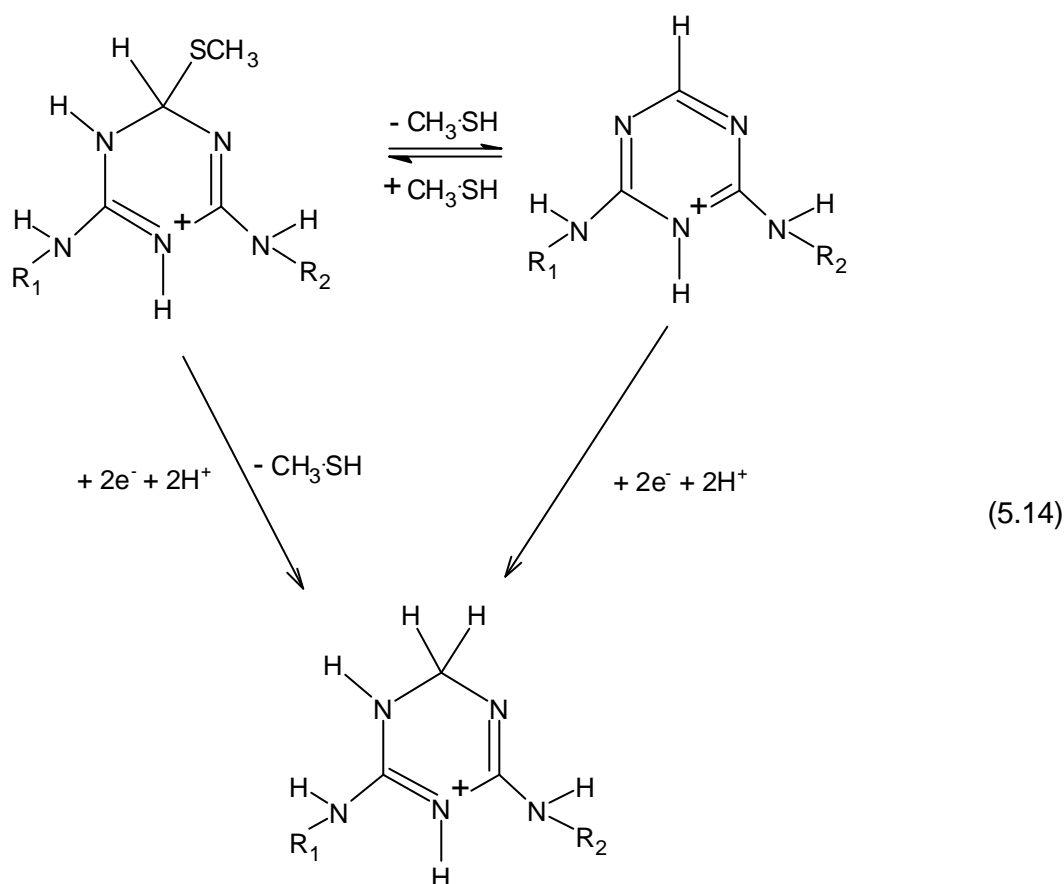
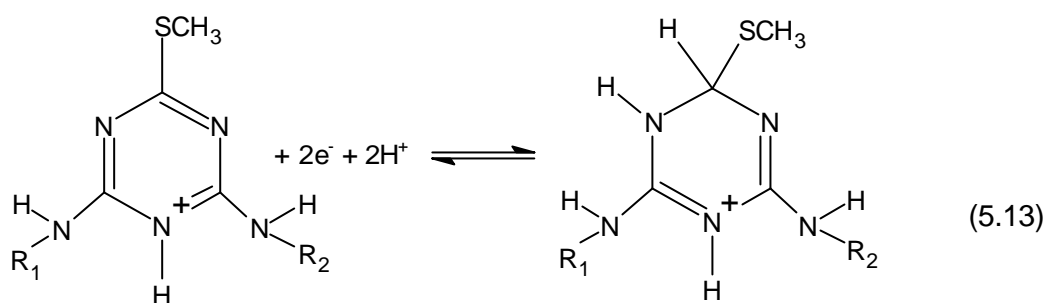
$$\frac{I_{2L}}{I_{1L}} = \frac{1}{1 + 2Kk_1^{1/2}} \quad (5.9)$$

Teniendo en cuenta todo lo que acabamos de ver y los mecanismos de reducción de los cloro-derivados, se proponen los siguientes esquemas de reducción para ambos casos:

PROCESO E(CC)EE





Proceso EC(EE)

En ambos casos, reacciones químicas paralelas o simultáneas aparecen entre las transferencias electrónicas. Existen dos especies que se reducen después de la transferencia de los dos primeros electrones, de forma diferente a lo encontrado para la reducción de los derivados clorados [24,46, 47,49].

La variación de la relación de las áreas de pico con el pH permite distinguir entre ambos mecanismos. En el caso E(CC)EE esta relación es:

$$\frac{b_3 I_{P3}}{b_2 I_{P2}} = \frac{k_{11}}{k_{11} + 2k_{12}[H^+]} \quad (5.15)$$

mientras que en el caso de un mecanismo EC(E) tendremos:

$$\frac{b_3 I_{P3}}{b_2 I_{P2}} = \frac{I}{1 + 2K_{16}k_{16}^{1/2}} \quad (5.16)$$

donde K_{16} y k_{16} son la constante de equilibrio y la constante de velocidad de la reacción 5.6.

De la ecuación (5.15) puede deducirse que la relación de áreas depende de la acidez del medio a cualquier valor de pH, variando desde 0 a valores ácidos hasta 1 a valores elevados de pH. Para el caso de un mecanismo EC(E) se obtiene un valor constante, independiente del pH y menor que la unidad para la relación de áreas de pico. Este es el resultado que se obtiene experimentalmente (figuras 5.7) al menos a bajos valores de pH (menores 3.5-4), por lo que nos decidimos por este esquema de reducción en esta zona de pH.

Los resultados obtenidos de los ajustes de los polarogramas DP confirman este esquema. Así, los análisis de ambos picos corresponden a la ecuación obtenida para procesos de primer orden (5.1). Además, el potencial de pico se puede escribir [48]:

$$E_p = E'_0 + \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{3pt}{7D}\right) + \frac{RT}{F} \ln[H^+] + \frac{RT}{2F} \ln[(1 + K_{16})x(1 + K_{16}k_{16}^{1/2})] \quad (5.17)$$

donde τ es el tiempo de pulso) para el pico 2 y

$$E_p = E'_0 + \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{3pt}{7D}\right) + \frac{RT}{2F} \ln[1 + K_{16}] + \frac{RT}{F} \ln[H^+] \quad (5.18)$$

para el pico 3.

Ambas ecuaciones predicen que la variación con el pH de los potenciales de pico de los picos 2 y 3 debe ser lineal con un valor común para la pendiente de $-2.303RT/F$, que a 298 K es aproximadamente -60 mV por unidad de pH. La variación de los potenciales de pico con el pH, que puede verse en la figura 5.3, muestra dos segmentos lineales para cada uno de los picos 2 y 3, de pendientes -62 ± 4 mV decada⁻¹ y -79 ± 3 mV decada⁻¹ coincidentes para ambos picos, por encima y por debajo de pH 4 aproximadamente. Pendientes de -56 y -76 mV por unidad de pH se encuentran en

la bibliografía [24] para la prometrina a un alto valor de concentración (5×10^{-4} M), al cual las ondas están distorsionadas debido a la aparición de un máximo de adsorción. Estos valores pueden considerarse como una combinación de los potenciales de onda media de las dos ondas principales de reducción, puesto que estas se desplazan a la misma velocidad con el pH. En nuestro caso, bajos valores de concentración y, como consecuencia, menor distorsión de las ondas polarográficas se encontraron dos segmentos totalmente lineales en la representación del potencial de onda media con el pH, con pendientes alrededor de -63 y -80 mV por unidad de pH.

Las ecuaciones anteriores predicen valores del parámetro b de $2.303RT/2F$, que a 298 K, corresponde a unos 30 mV, coincidentes con nuestros valores experimentales. Por otra parte, los resultados teóricos indican que el cociente de áreas no debe depender de la concentración de reactivo, como también se encontró experimentalmente (figura 5.9 A y B).

Los valores del pK de protonación del anillo de triazina son cercanos a 4 (tabla 5.1) por lo que a valores de pH superiores a este valor, la especie predominante en disolución es la forma no protonada. La disminución con el pH del área total en polarografía DP (y la corriente de pico en polarografía dc) a valores de pH superiores a 4 , indica que en el proceso global existe, al menos, una etapa química de protonación que limita la velocidad de reducción. Así pues, la especie en disolución a estos valores de pH debe ser el herbicida no protonado, mientras que la especie que se reduce sería la misma que en medios más ácidos, es decir, la forma protonada. La caída de la corriente límite con el pH debería seguir la ya conocida ecuación de Koutecky [46]:

$$pH = pK' + \log[I_D / (I_D - I_L)] \quad (5.19)$$

donde I_D e I_L son las corrientes límite (o de pico) a $pH \ll pK'$ y en el rango de pH donde disminuye la corriente límite, y pK' (pK polarográfico) viene dado por:

$$pK' = pK + \frac{1}{2} \log \frac{12k}{7t} \quad (5.20)$$

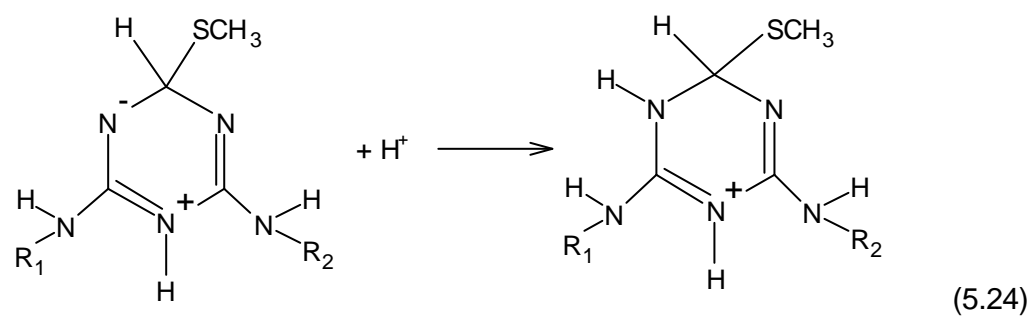
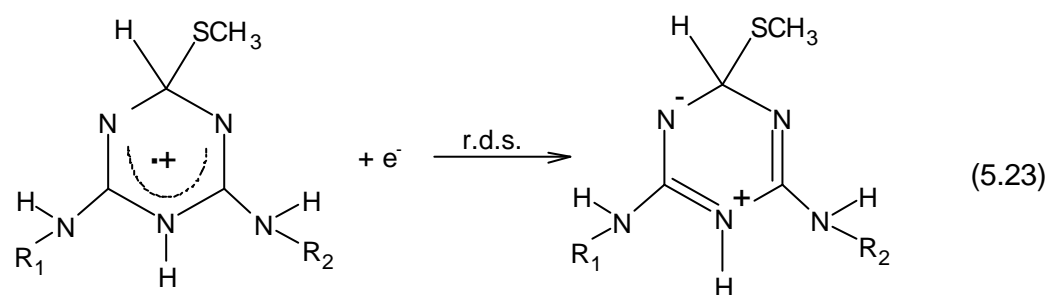
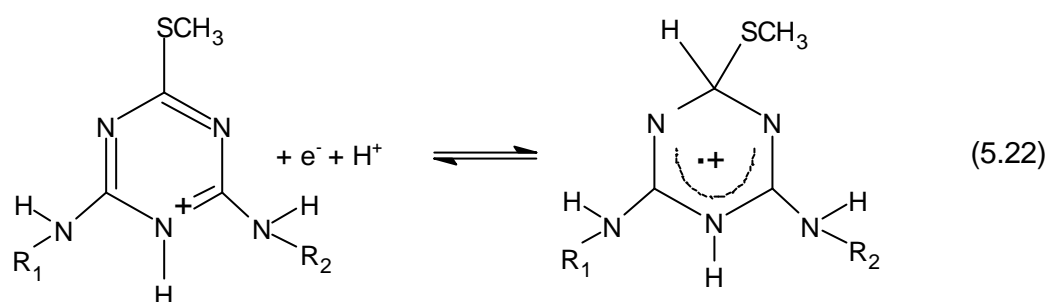
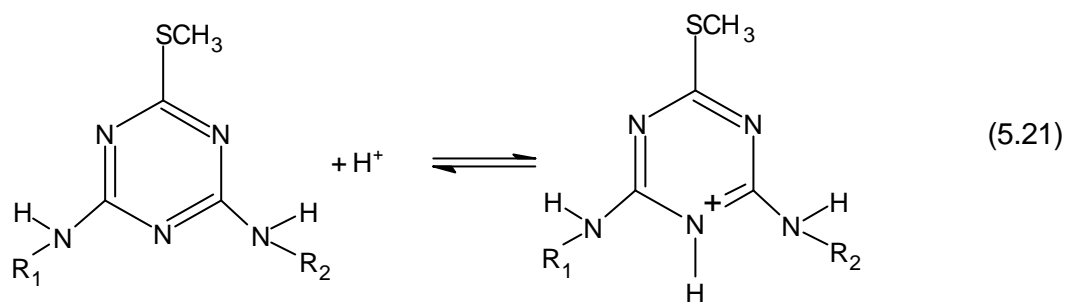
donde t es el tiempo de goteo y k la constante de velocidad de la reacción de protonación.

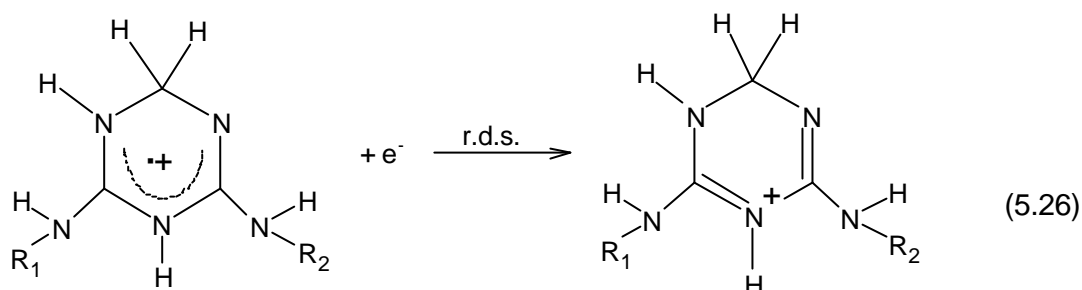
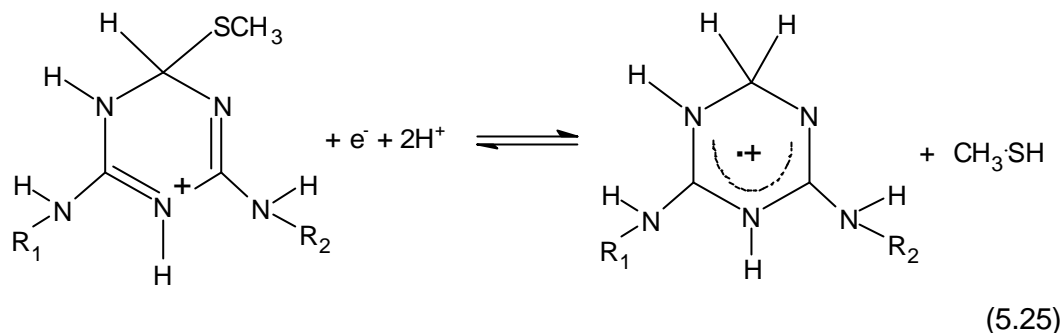
Los valores de pK' fueron obtenidos representando pH vs. $\log[b/(b-l)]$. Se obtienen representaciones razonablemente lineales y valores de pK' comprendidos entre 5.4 y 5.8. Esto supone que las diferencias $pK'-pK$ son del orden de 1.2-1.8 y los valores de k bajos, por lo que las protonaciones son relativamente lentas en todos los casos.

A $pH > pK'$ los polarogramas DP están descritos, de nuevo, por la ecuación correspondiente a procesos de primer orden con $b = 2.303RT/\alpha nF \approx 40 \text{ mV decada}^{-1}$ a 298 K (suponiendo $\alpha n = 1.5$), lo que indica que los procesos electródicos se hacen irreversibles, concretamente controlados por la segunda transferencia electrónica. La dependencia de E_p con el pH es [48] $(\partial E_p / \partial pH) = -mb$, donde m es el orden de reacción electroquímico respecto al ión H^+ . El valor experimental es alrededor de -80 mV por unidad de pH, lo que significa que $m=2$.

Por otro lado, el cociente entre las áreas de los picos 2 y 3 evoluciona con el pH en el intervalo 3-5 (figura 5.7) pasando de tener un valor constante, a los valores más ácidos de pH, hasta igualarse a la unidad a los valores de pH más elevados. Esto quiere decir que los picos 2 y 3 corresponden ahora a dos procesos puramente bielectrónicos, como pasaba en el caso de los derivados clorados.

Con todos estos datos se propone el siguiente esquema de reducción a valores de $pH > 4.5$:

Pico 2

Pico 3

Para el pico 3, lo más probable es que la primera etapa sea el ataque de un ión H^+ con la consecuente salida de un grupo- SCH_3 , aunque los datos obtenidos no nos permiten establecer la secuencia de etapas individuales de los mecanismos. Para el pico 2 sabemos que la primera etapa es forzosamente la protonación de la forma neutra del herbicida, y que la especie que se reduce es la forma protonada, lo que nos lleva a pensar que la secuencia de etapas en la reacción [53] debe ser la entrada de un electrón, seguida del ataque de un ión H^+ .

5.2 Herbicidas Metiltio-s-Triazínicos: Voltametría

Se ha realizado un estudio de la reducción de los derivados tiometilados utilizando la voltametría cíclica de barrido lineal de potencial. Al igual que sucedía en el caso de los derivados clorados, los voltagramas no presentan picos de reoxidación en ninguna de las condiciones experimentales estudiadas, con lo que se puede concluir que el proceso global de reducción es irreversible, lo que está de acuerdo con las conclusiones obtenidas por medidas polarográficas. En lo que sigue, se ilustrarán los resultados obtenidos con la reducción de la simetrina y se ofrecerá una información más detallada sobre cada compuesto en el anexo 2.

La respuesta sólo se obtiene a valores de pH menores de 6, al igual que sucedía para las medidas polarográficas, debido a que la especie que se reduce es la forma protonada de la molécula. Los potenciales de pico se desplazan con el pH existiendo dos dependencias aproximadamente lineales a valores de pH anteriores y posteriores a 1.8. Estas variaciones son similares a las observadas para los potenciales de pico en polarografía DP, y se deben a las mismas causas, esto es, por encima del pK de protonación del anillo de triazina la molécula tiene que protonarse antes de reducirse, lo que implica una mayor dependencia del potencial de reducción con el pH (esto es, el orden de reacción con respecto al ion H^+ aumenta en una unidad).

Dadas las especiales características que se encontraron en la evolución de los voltagramas correspondientes a los cloroderivados, se ha procedido a un estudio detallado de la dependencia de los picos con las diferentes variables. Así, se ha investigado la influencia del potencial de inicio del barrido, E_0 . Como puede verse en la figura 5.11, prácticamente no se aprecian diferencias entre los registros obtenidos a diferentes potenciales iniciales.

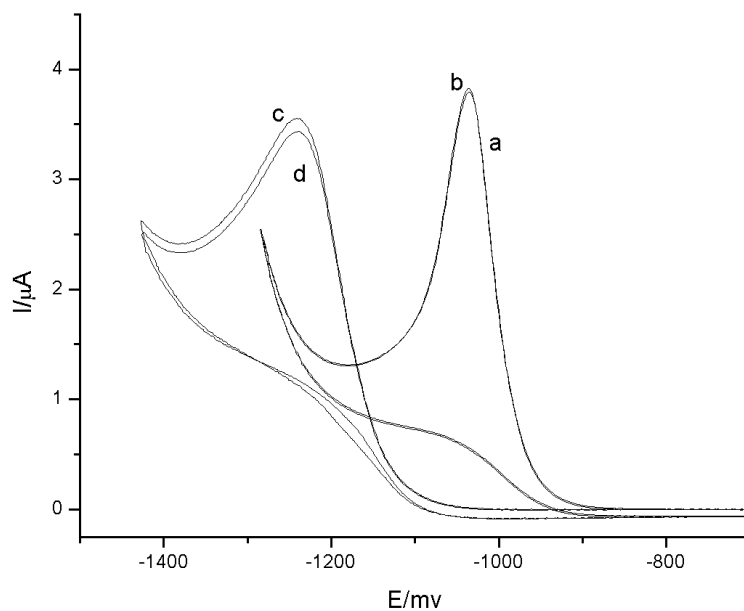


Figura 5.11: Simetrina $5 \cdot 10^{-4}$ M, estudio con el potencial inicial sin tiempo de espera y con una velocidad de barrido de 0.5 V/s.

pH=2 : (a) $E_0=0$ mV; (b) $E_0= -500$ mV

pH= 4.5 : (c) $E_0= 0$ mV; (d) $E_0= -500$ mV

De la misma forma, figura 5.12, la influencia del tiempo de espera sobre los voltogramas es muy pequeña.

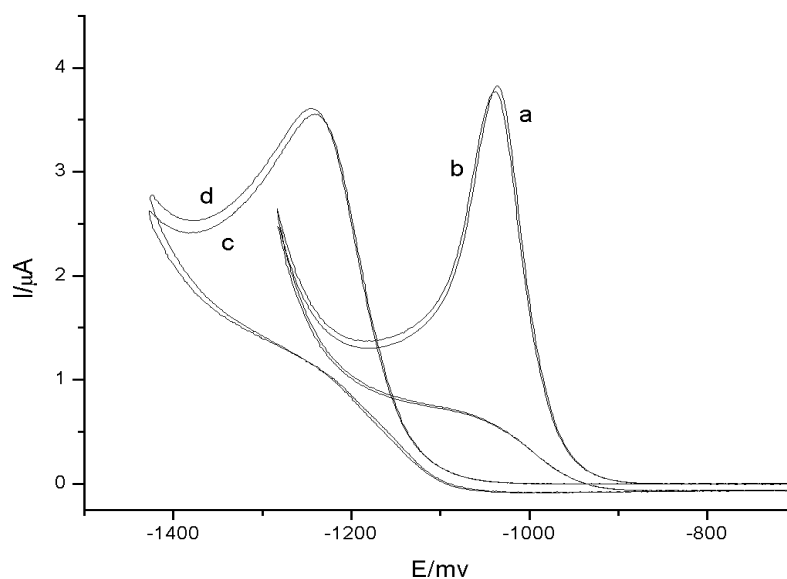


Figura 5.12: Simetrina 5.10^{-4} M. Estudio con el tiempo de espera a $E_0 = 0$ mV y con velocidad de barrido 0.5 mV/s.

pH= 2 : (a) $t_{\text{esp}} = 0$ s ; (b) $t_{\text{esp}} = 40$ s

pH = 4.5 : (c) $t_{\text{esp}} = 0$ s ; (d) $t_{\text{esp}} = 40$ s

Las figuras 5.11 y 5.12 presenta la dependencia de la intensidad de pico del voltograma con el tiempo de espera, a diferentes valores de E_0 , pH y concentración.

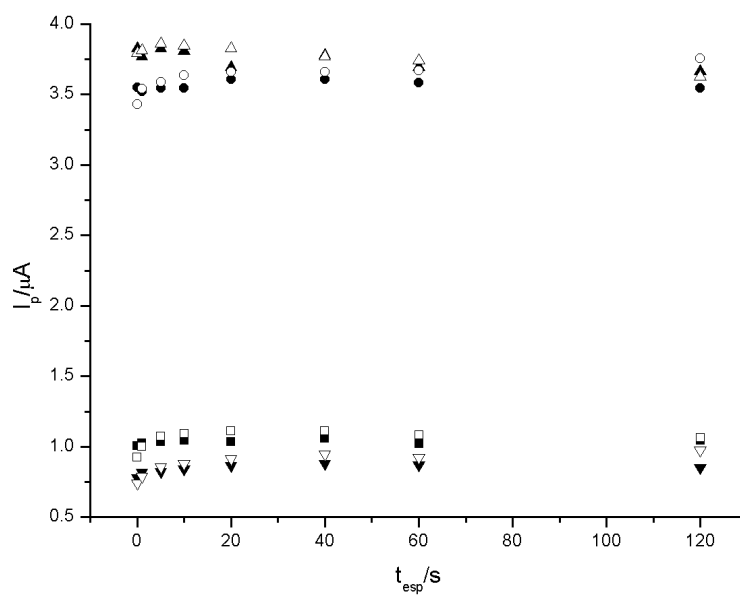


Figura 5.13: Simetrina, variación de la intensidad de pico con el tiempo de espera.

$c = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$: pH=2 : (■) $E_0 = 0 \text{ mV}$; (□) $E_0 = -500 \text{ mV}$
 pH= 4.5 : (▼) $E_0 = 0 \text{ mV}$; (▽) $E_0 = -500 \text{ mV}$.
 $c = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$: pH=2 : (▲) $E_0 = 0 \text{ mV}$; (△) $E_0 = -500 \text{ mV}$
 pH= 4.5 : (●) $E_0 = 0 \text{ mV}$; (○) $E_0 = -500 \text{ mV}$.

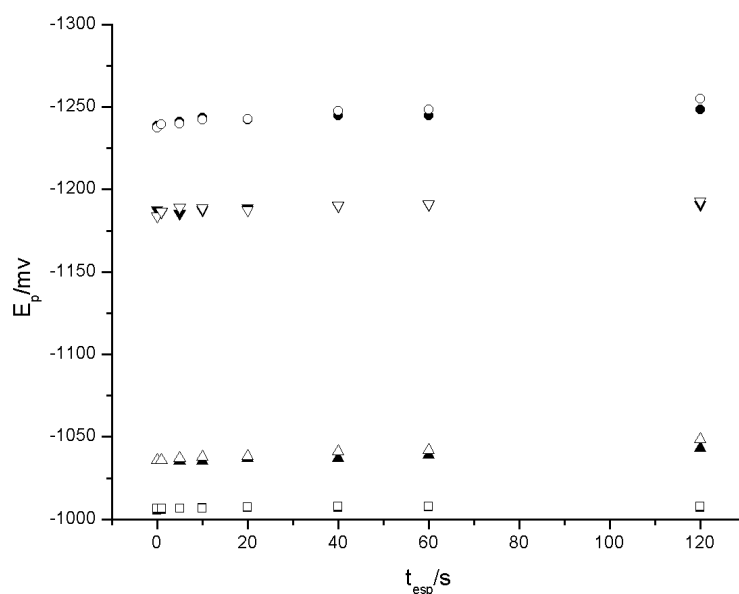


Figura 5.14: Simetrina, variación del potencial de pico con el tiempo de espera.

$c = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$: pH=2 : (■) $E_0 = 0 \text{ mV}$; () $E_0 = -500 \text{ mV}$
 pH= 4.5 : (▼) $E_0 = 0 \text{ mV}$; (▽) $E_0 = -500 \text{ mV}$ ·
 $c = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$: pH=2 : (▲) $E_0 = 0 \text{ mV}$; (△) $E_0 = -500 \text{ mV}$
 pH= 4.5 : (●) $E_0 = 0 \text{ mV}$; (○) $E_0 = -500 \text{ mV}$ ·

Como puede verse, sólo hay una pequeña dependencia con t_{esp} a bajos valores de esta variable, y los valores de E_p se estabilizan a tiempos por encima de 10-20 s, a un valor sólo algo superior al correspondiente a $t_{esp}=0$. Estos resultados indican que la adsorción es, o bien más débil que para los cloroderivados y no hay formación de monocapa compacta, o bien mucho más fuerte, con lo que la cantidad de material adsorbido es grande en cualquier situación. La forma de los voltagramas, corresponde a un pico más agudo que el esperado para un proceso en el que se reduce una especie que llega al electrodo por difusión y cuyo producto de reducción se difunde

también del electrodo. Esto es indicativo de la existencia de adsorción débil de los reactivos sobre el electrodo [39]. Sin embargo, la adsorción no es lo suficientemente fuerte como para formar una capa compacta, ya que en este caso o bien se obtendría un pico cuya corriente en la zona de potenciales más negativos caería al valor de la corriente residual, o bien la diferencia entre los voltogramas registrados en las situaciones de máxima y mínima adsorción daría lugar a resultados similares a los obtenidos para los cloroderivados. Así pues, se puede concluir que, la adsorción de reactivos y/o productos es, en este caso, débil.

Al realizar un estudio con la velocidad de barrido, figura 5.15 observamos como I_p varía de forma aproximadamente lineal con $v^{1/2}$, para $v \leq 1000 \text{ mV s}^{-1}$, observándose un desplazamiento de E_p hacia valores más negativos con la velocidad, siendo la pendiente para la curva E_p frente a v de $-17.5 \text{ mV dec}^{-1}$ para una concentración de $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ y un pH 2.

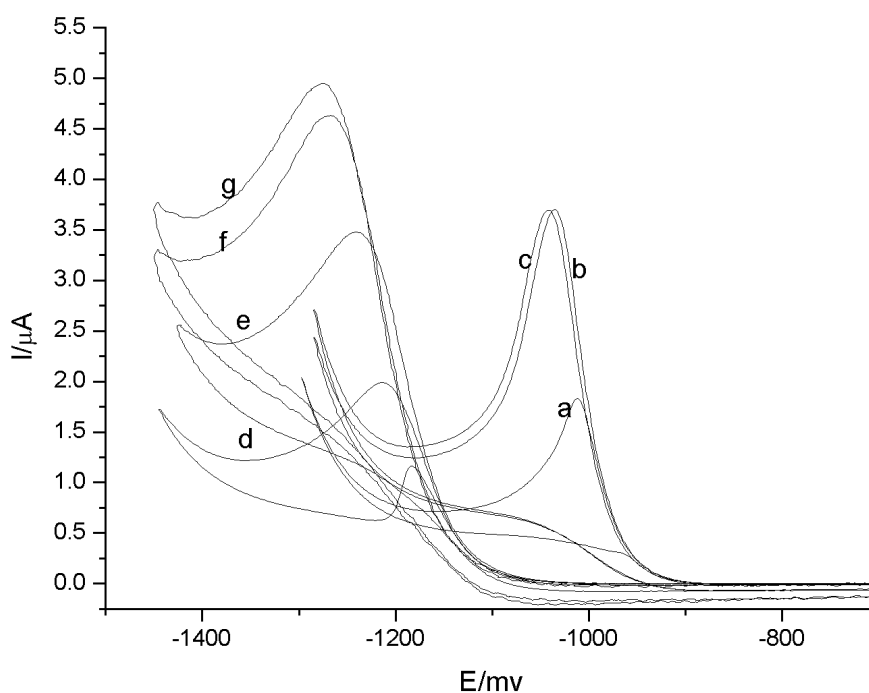


Figura 5.15 Simetrina $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. Estudio con la velocidad de barrido.

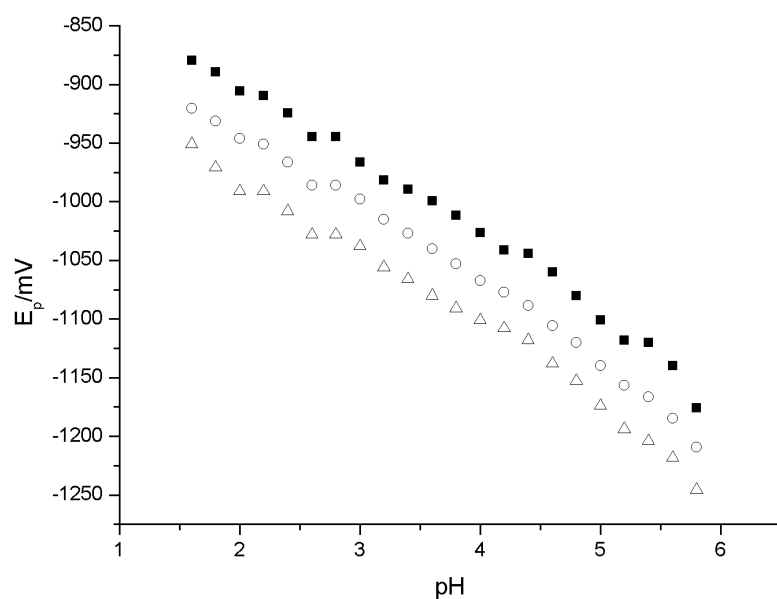
pH=2: (a) $v_{\text{barr}}=0.1$, $t_{\text{esp}}=0\text{s}$; (b) $v_{\text{barr}}=0.5$; $t_{\text{esp}}=0\text{s}$; (c) $v_{\text{barr}}=0.1$; $t_{\text{esp}}=40\text{s}$

pH=4.5: (d) $v_{\text{barr}}=0.1$; $t_{\text{esp}}=0\text{s}$; (e) $v_{\text{barr}}=0.5$; $t_{\text{esp}}=0\text{s}$; (f) $v_{\text{barr}}=1$; $t_{\text{esp}}=0\text{s}$;

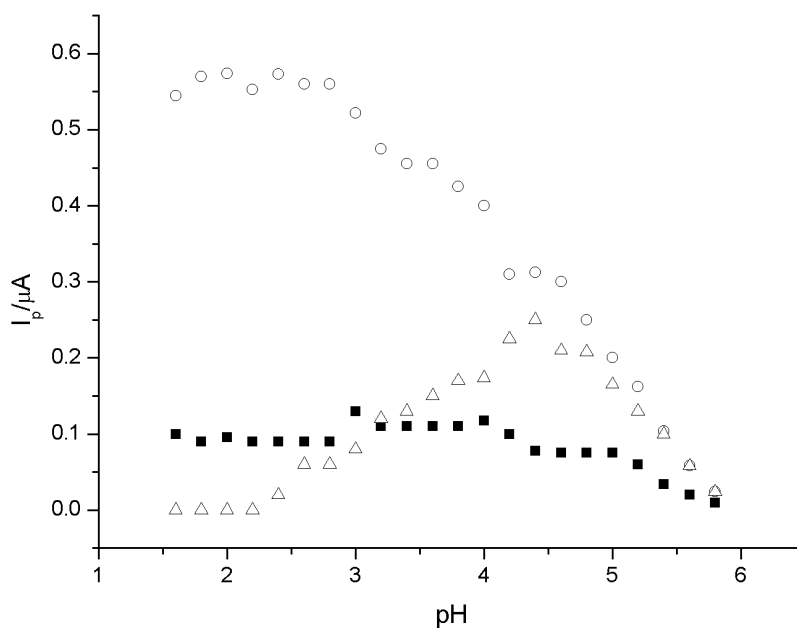
(g) $v_{\text{barr}}=1$; $t_{\text{esp}}=40\text{s}$

Según esto, los parámetros electroquímicos no se encuentran muy distorsionados respecto a los que se obtendrían en ausencia de adsorción [39].

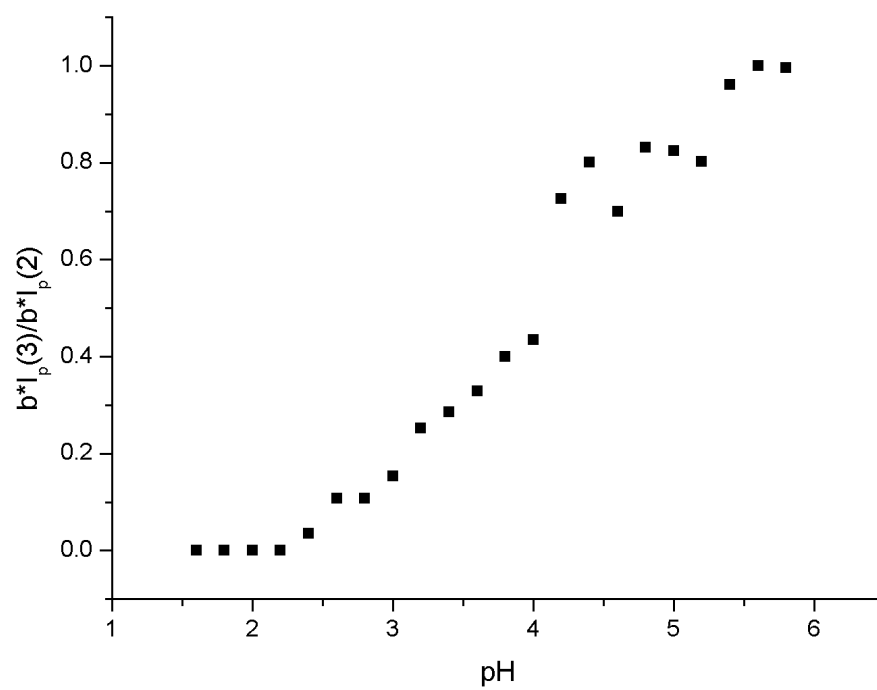
ANEXO I: Resultados Polarográficos

Ametrina**Figura I.1:** Ametrina, variación del potencial de pico con el pH.

■ pico 1 ○ pico 2 △ pico 3

Figura I.2: Ametrina, variación de la intensidad de pico con el pH.

■ pico 1 ○ pico 2 △ pico 3

Figura I.3: Ametrina, Relación de las áreas de pico con el pH.

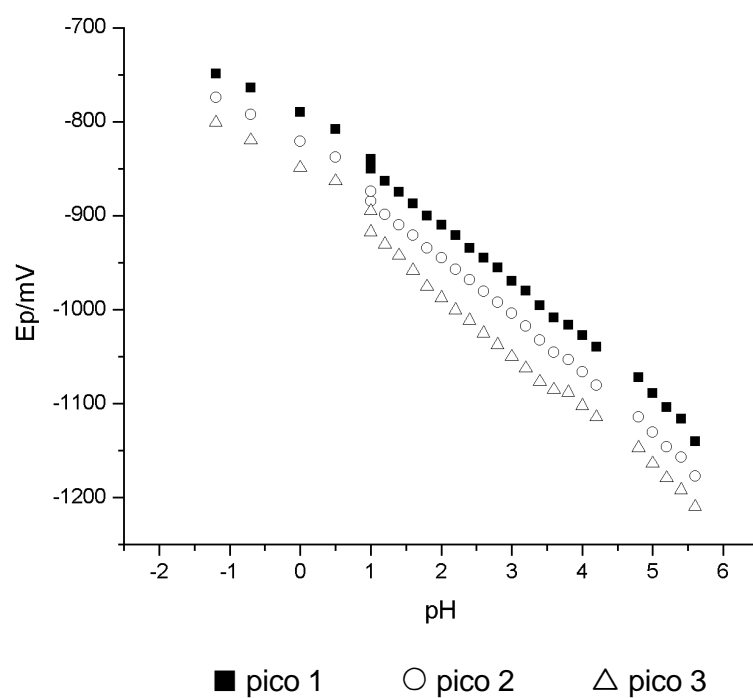
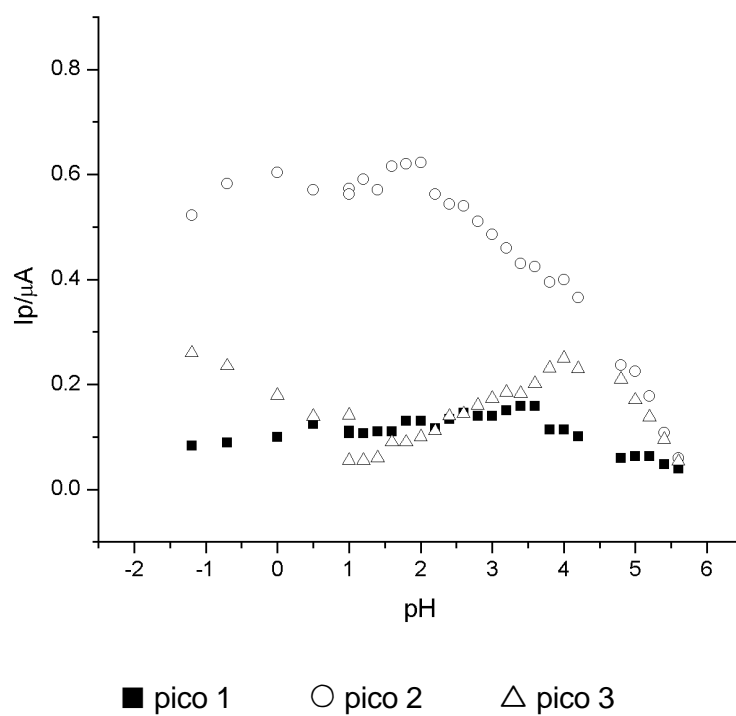
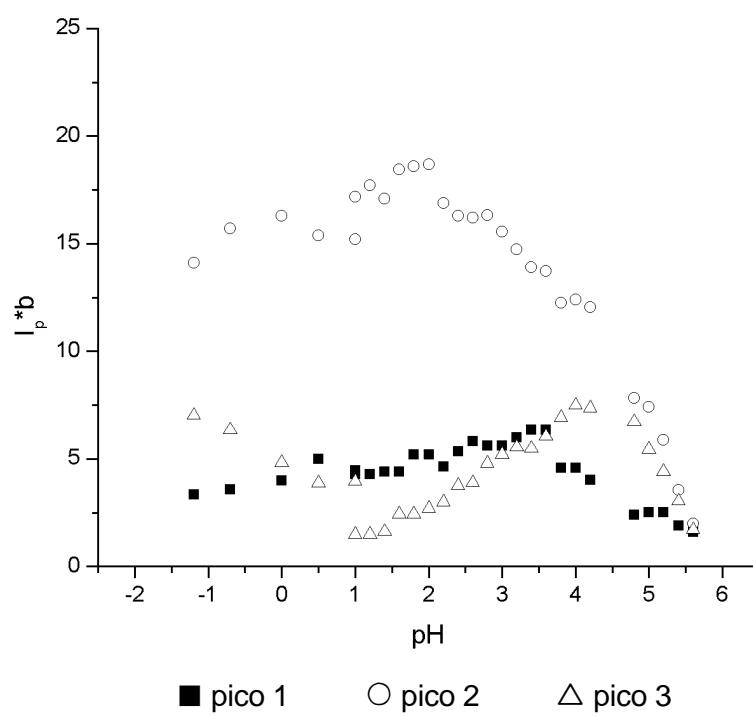
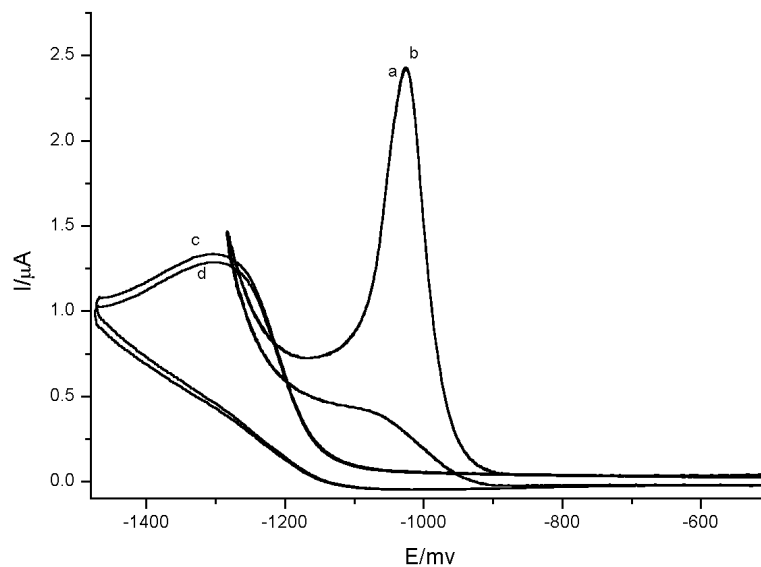
Dimetametrina**Figura I.4:** Dimetametrina. Variación del potencial de pico con el pH.**Figura I.5:** Dimetametrina. Variación de la intensidad de pico con el pH.

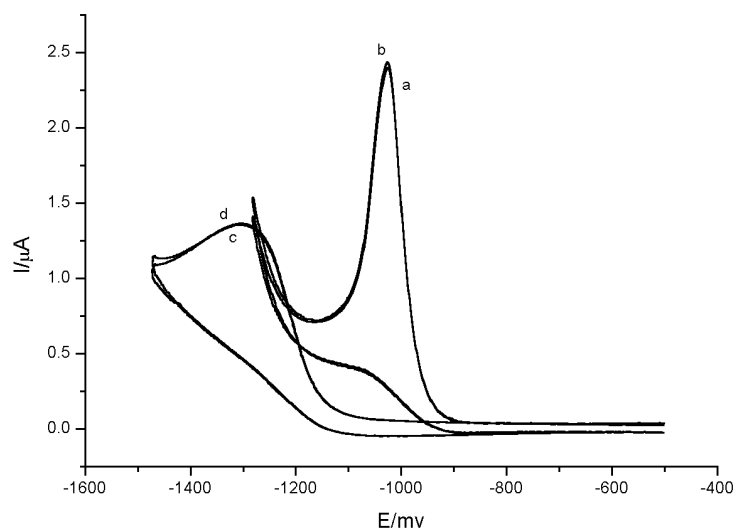
Figura I.6: Dimetametrina. Variación del área de pico con el pH.

ANEXO II: Resultados Voltamétricos

Ametrina**Figura II.1:** Ametrina $c=2.5 \cdot 10^{-4}$ M; $t_{\text{esp}}=0$ s; $v_{\text{barr}}=0.5$ mV/s. Estudio con E_0 

pH=2: (a) $E_0=0\text{mV}$
 (b) $E_0=-500\text{mV}$

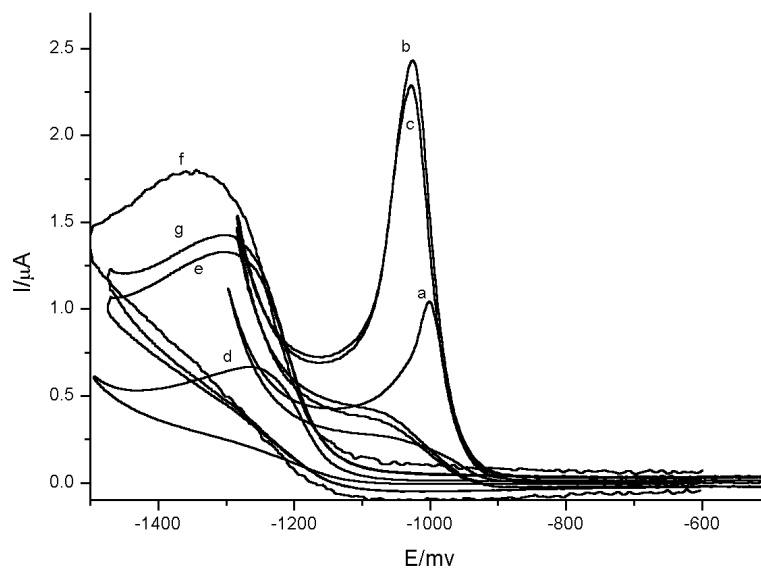
pH=5.2: (c) $E_0=0\text{mV}$
 (d) $E_0=-500\text{mV}$

Figura II.2: Ametrina $c=2.5 \cdot 10^{-4}$ M; $E_0=0\text{mV}$; $v_{\text{barr}}=0.5$ mV/s. Estudio con t_{esp} 

pH=2: (a) $t_{\text{esp}}=0$ s

pH=5.2: (c) $t_{\text{esp}}=0$ s

(b) $t_{\text{esp}} = 40 \text{ s}$ (d) $t_{\text{esp}} = 40 \text{ s}$
Figura II.3: Ametrina $c = 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $t_{\text{esp}} = 0 \text{ s}$; $E_0 = 0 \text{ mV}$. Estudio con v_{barr} .

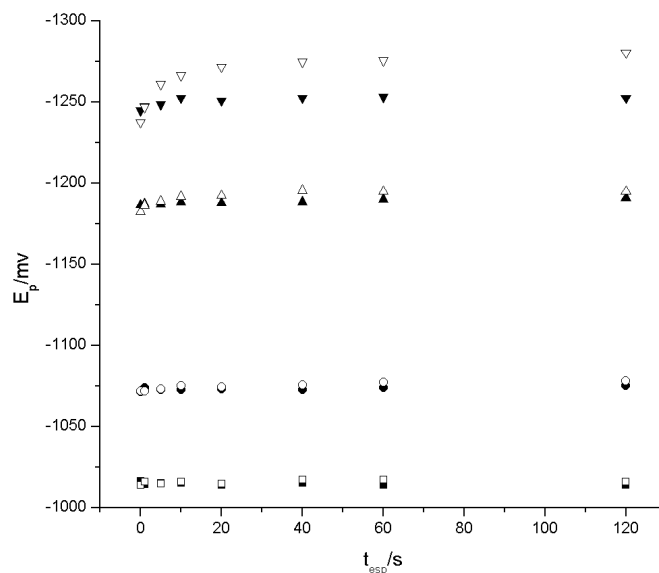


pH=2: (a) $v_{\text{barr}} = 0.1 \text{ V/s}$ $t_{\text{esp}} = 0 \text{ s}$
 (b) $v_{\text{barr}} = 0.5 \text{ V/s}$ $t_{\text{esp}} = 0 \text{ s}$
 (c) $v_{\text{barr}} = 0.5 \text{ V/s}$ $t_{\text{esp}} = 40 \text{ s}$

pH=5.2: (d) $v_{\text{barr}} = 0.1 \text{ V/s}$ $t_{\text{esp}} = 0 \text{ s}$
 (e) $v_{\text{barr}} = 0.5 \text{ V/s}$ $t_{\text{esp}} = 0 \text{ s}$
 (f) $v_{\text{barr}} = 1 \text{ V/s}$ $t_{\text{esp}} = 0 \text{ s}$
 (g) $v_{\text{barr}} = 1 \text{ V/s}$ $t_{\text{esp}} = 40 \text{ s}$

Dimetametrina

Figura II.4: Dimetametrina. Dependencia del potencial de pico (arriba) y de la intensidad de pico (abajo) con el tiempo de espera.



pH=2: ■ $E_0 = 0\text{mV}$; $c = 5 \cdot 10^{-5}\text{M}$
 ▲ $E_0 = -500\text{mV}$; $c = 5 \cdot 10^{-5}\text{M}$
 ● $E_0 = 0\text{mV}$; $c = 5 \cdot 10^{-4}\text{M}$
 ○ $E_0 = -500\text{mV}$; $c = 5 \cdot 10^{-4}\text{M}$

pH=4.5: ▲ $E_0 = 0\text{mV}$; $c = 5 \cdot 10^{-5}\text{M}$
 △ $E_0 = -500\text{mV}$; $c = 5 \cdot 10^{-5}\text{M}$
 ▼ $E_0 = 0\text{mV}$; $c = 5 \cdot 10^{-4}\text{M}$
 ▽ $E_0 = -500\text{mV}$; $c = 5 \cdot 10^{-4}\text{M}$

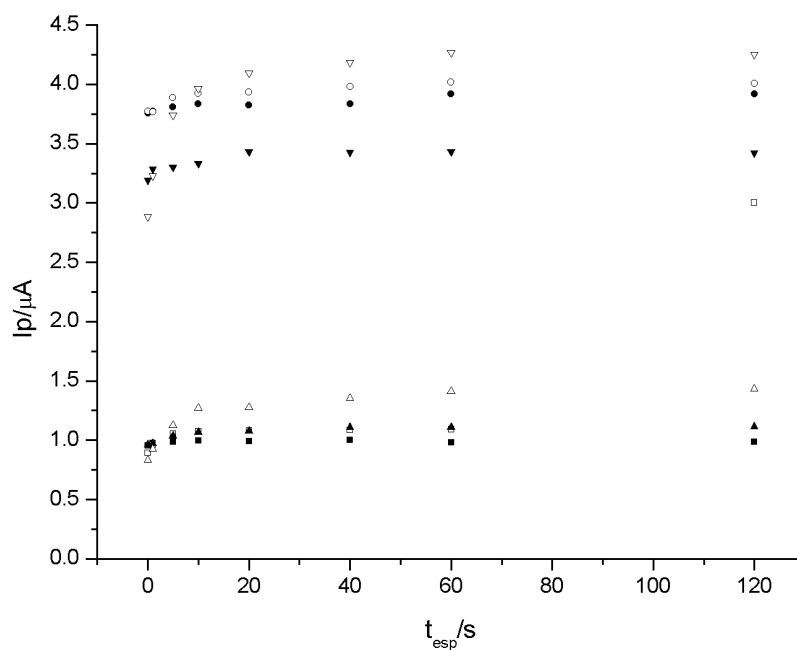
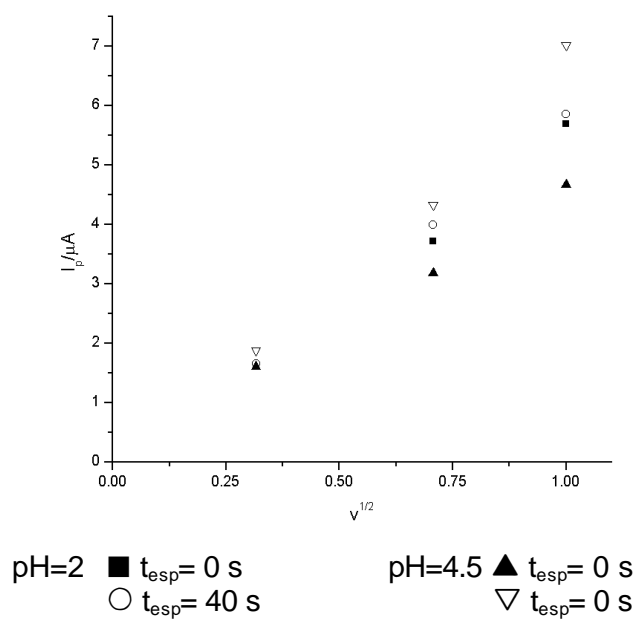
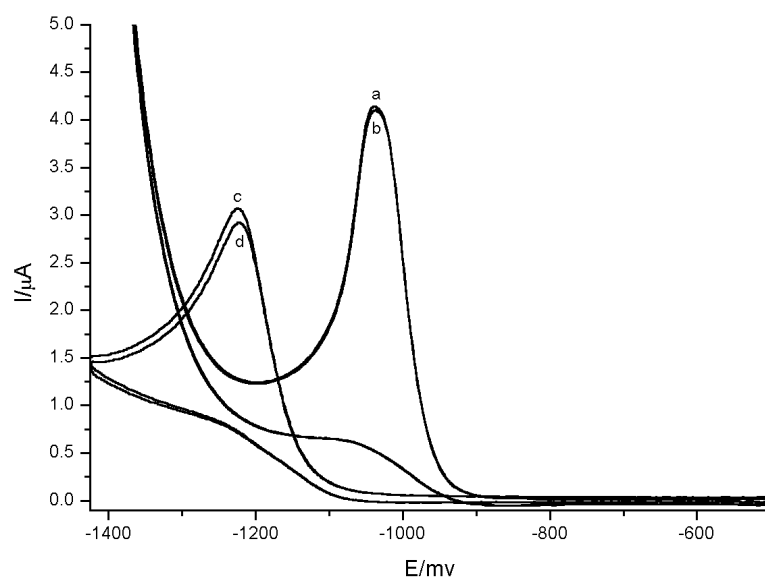


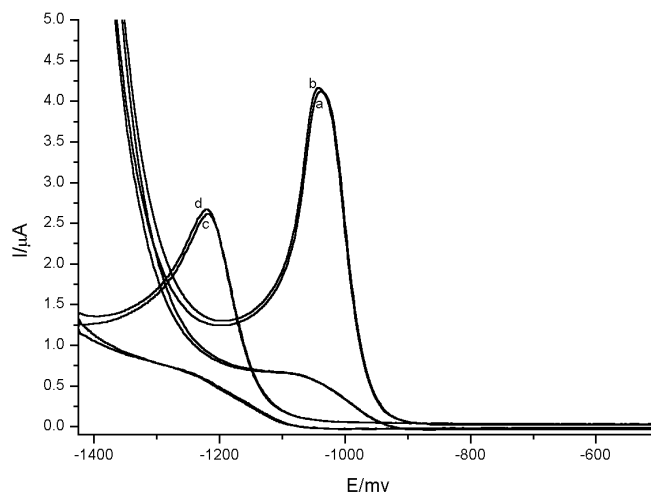
Figura II.5: Dimetametrina $c=5 \cdot 10^{-4}$ M; $E_0 = -400$ mV. Estudio con la velocidad de barrido



Prometrina**Figura II.6:** Prometrina $c=5 \cdot 10^{-4}$ M, $t_{\text{esp}}=0$ s; $v_{\text{barr}}=0.5$ V/s. Estudio con E_0 

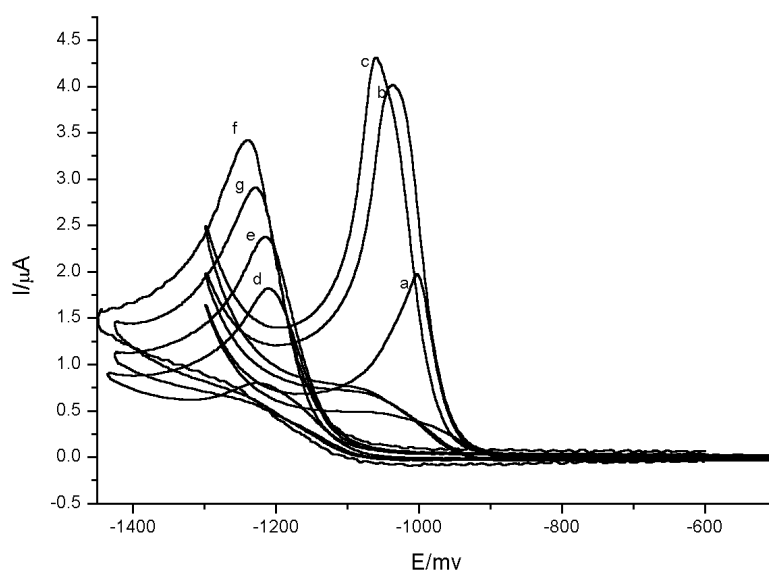
pH=2 (a) $E_0 = 0$ mV
(b) $E_0 = -500$ mV

pH=4.5 (c) $E_0 = 0$ mV
(d) $E_0 = -500$ mV

Figura II.7: Prometrina $c=5 \cdot 10^{-4}$ M, $E_0 = 0$ mV; $v_{\text{barr}}=0.5$ V/s. Estudio con t_{esp} 

pH=2 (a) $t_{\text{esp}} = 0$ s
(b) $t_{\text{esp}} = 40$ s

pH=4.5 (c) $t_{\text{esp}} = 0$ s
(d) $t_{\text{esp}} = 40$ s

Figura II.8: Prometrina $c=5 \cdot 10^{-4}$ M, $E_0= -500$ mV. Estudio con v_{barr} 

pH=2: (a) $v_{\text{barr}}= 0.1$ V/s $t_{\text{esp}}= 0$ s
(b) $v_{\text{barr}}= 0.5$ V/s $t_{\text{esp}}= 0$ s
(c) $v_{\text{barr}}= 0.5$ V/s $t_{\text{esp}}= 60$ s

pH=4.6: (d) $v_{\text{barr}}= 0.1$ V/s $t_{\text{esp}}= 0$ s
(e) $v_{\text{barr}}= 0.5$ V/s $t_{\text{esp}}= 0$ s
(f) $v_{\text{barr}}= 1$ V/s $t_{\text{esp}}= 0$ s
(g) $v_{\text{barr}}= 1$ V/s $t_{\text{esp}}= 60$ s

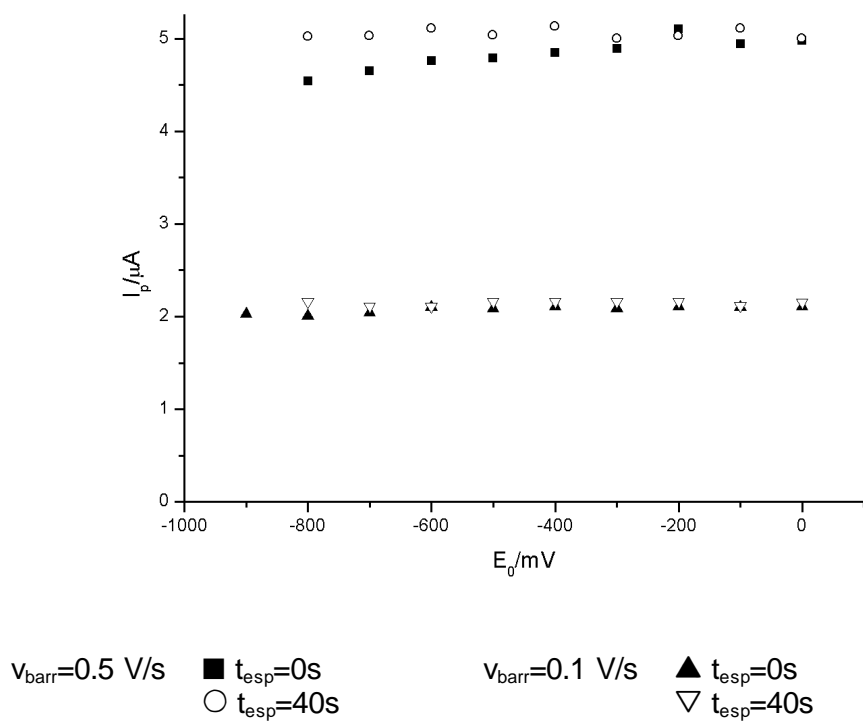
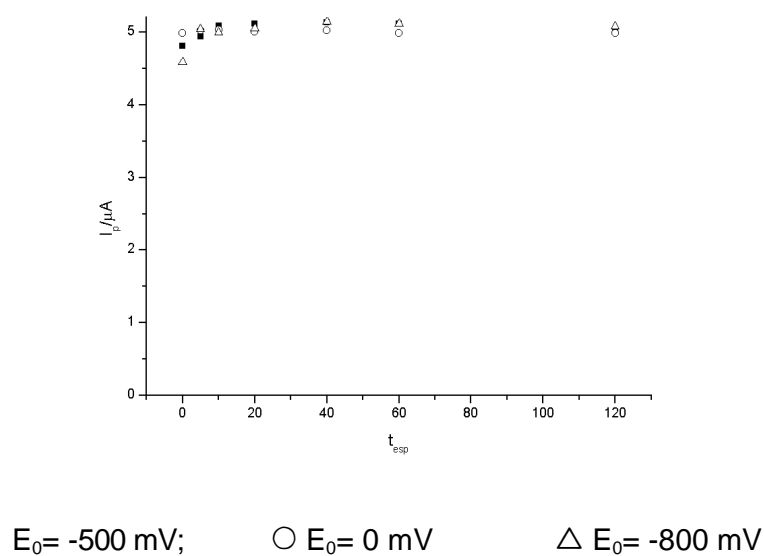
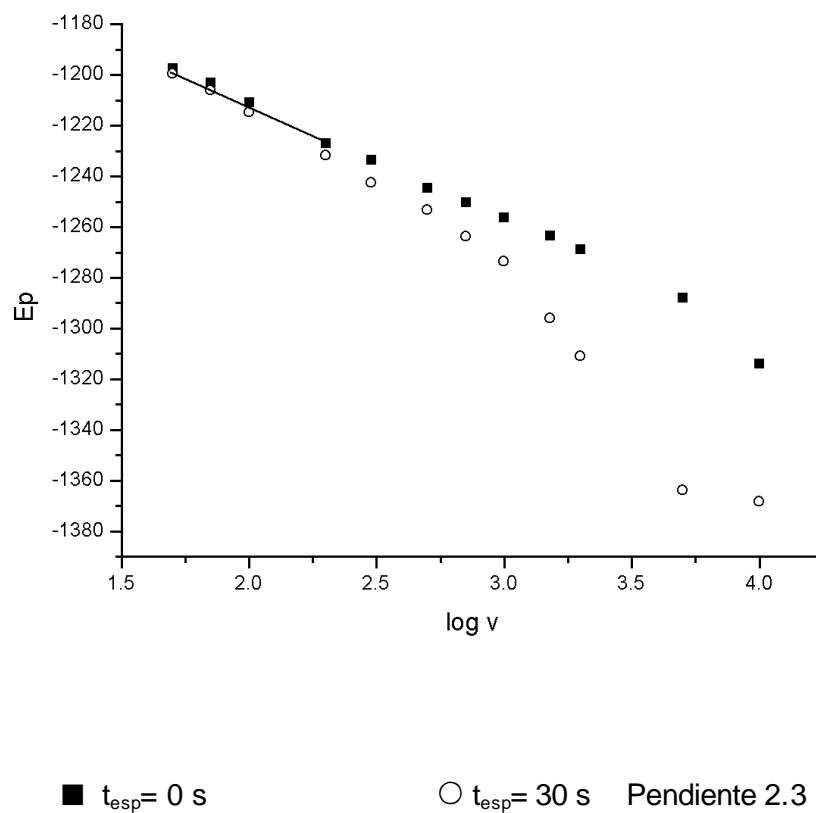
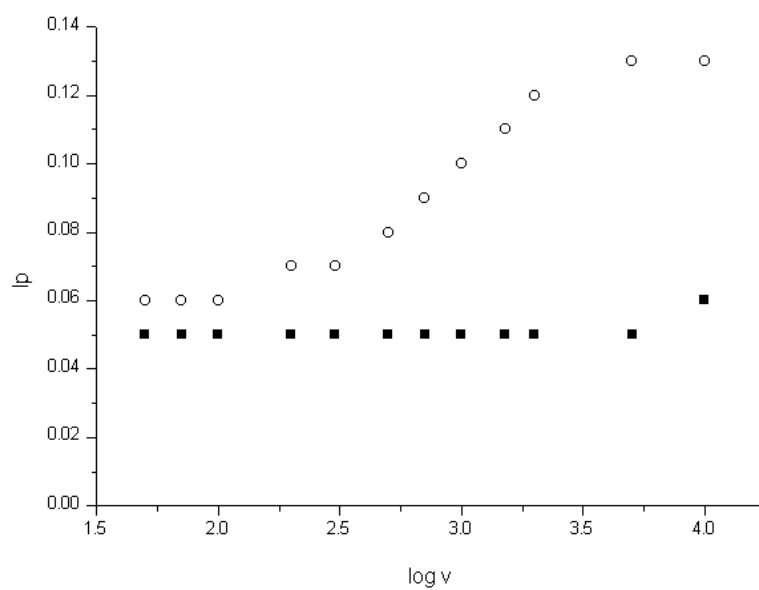
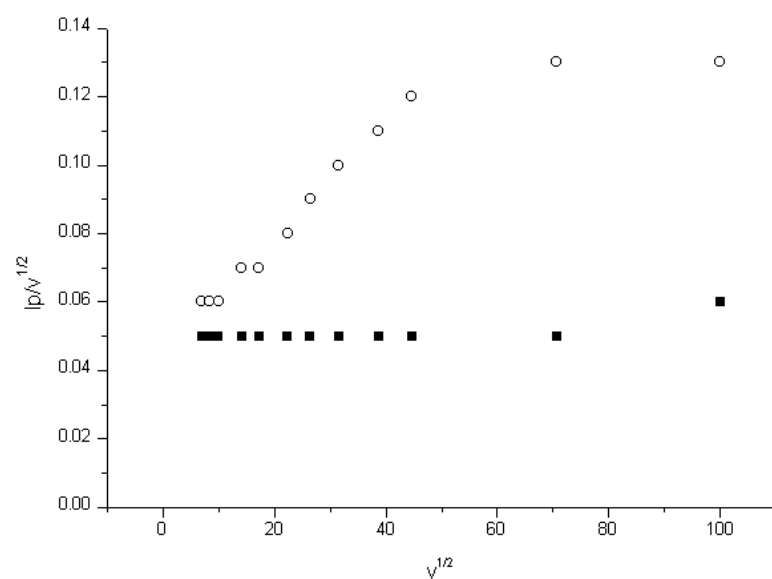
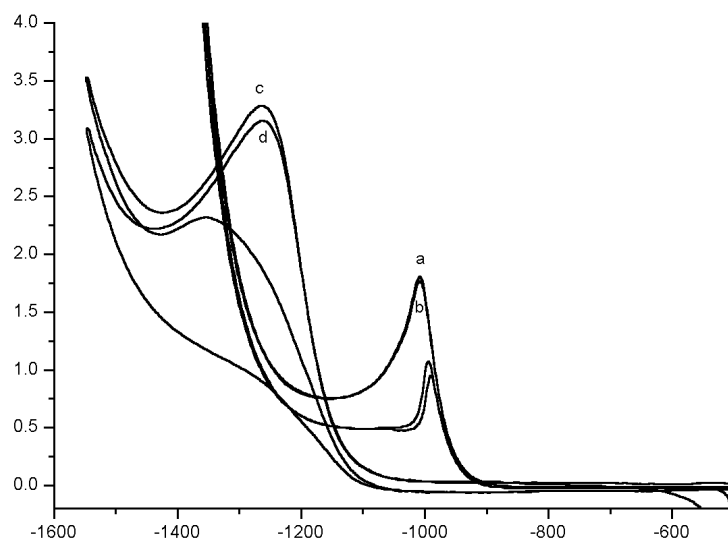
Terbutrina**Figura II.9** Terbutrina $c=5 \cdot 10^{-4}$ M; pH=2. Estudio con E_0 **Figura II.10:** Terbutrina $c=5 \cdot 10^{-4}$ M; pH=2. Estudio con t_{esp} 

Figura II.11 Terbutrina $c=5 \cdot 10^{-4}$ M; pH=5.05; $E_0 = -600$ mV. Estudio con v_{barr} .



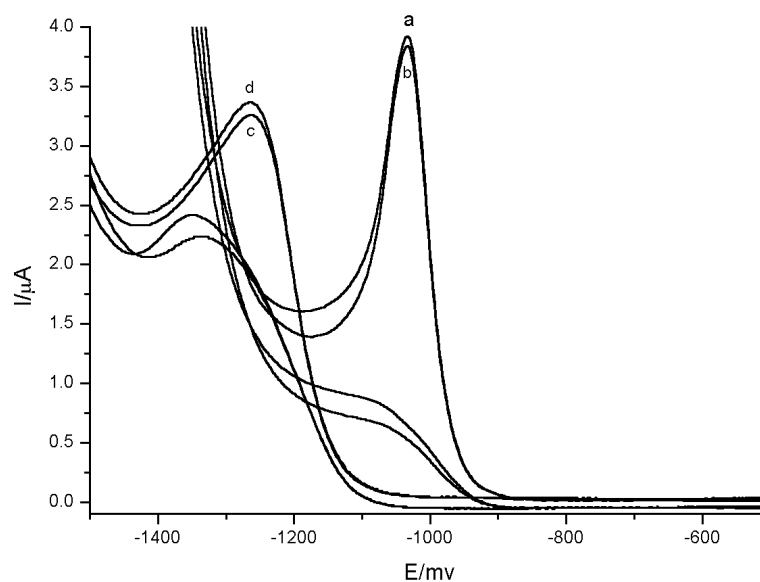
■ $t_{esp} = 0$ s

○ $t_{esp} = 30$ s

Desmetrina**Figura II.12:** Desmetrina $c=5 \cdot 10^{-4}$ M; $t_{\text{esp}}=0$ s; $v_{\text{barr}}=0.5$ V/s. Estudio con E_0 

pH=2 (a) $E_0 = 0$ mV
(b) $E_0 = -500$ mV

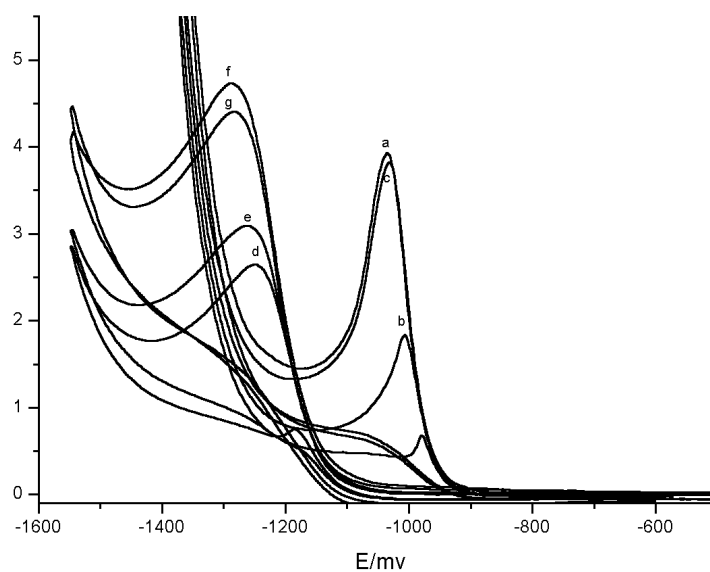
pH=4.6 (c) $E_0 = 0$ mV
(d) $E_0 = -500$ mV

Figura II.13: Desmetrina $c=5 \cdot 10^{-4}$ M; $E_0=0$ mV; $v_{\text{barr}}=0.5$ V/s. Estudio con t_{esp} 

pH=2 (a) $t_{\text{esp}} = 0$ s
(b) $t_{\text{esp}} = 40$ s

pH=4.6 (c) $t_{\text{esp}} = 0$ s
(d) $t_{\text{esp}} = 40$ s

Figura II.14: Desmetrina $c=5 \cdot 10^{-4}$ M; $t_{\text{esp}}=0$ s; $v_{\text{barr}}=0.5$ V/s. Estudio con v_{barr} .



pH=2: (a) $v_{\text{barr}}=0.1$ V/s $t_{\text{esp}}=0$ s
(b) $v_{\text{barr}}=0.5$ V/s $t_{\text{esp}}=0$ s
(c) $v_{\text{barr}}=0.5$ V/s $t_{\text{esp}}=60$ s

pH=4.6: (d) $v_{\text{barr}}=0.3$ V/s $t_{\text{esp}}=0$ s
(e) $v_{\text{barr}}=0.5$ V/s $t_{\text{esp}}=0$ s
(f) $v_{\text{barr}}=1$ V/s $t_{\text{esp}}=0$ s
(g) $v_{\text{barr}}=1$ V/s $t_{\text{esp}}=60$ s

6. CONCLUSIONES

Conclusiones

1. Se han obtenido las expresiones teóricas en polarografía dc y DP para procesos E(CC)EE y EC(E), así como criterios de diagnóstico que permiten diferenciarlos.
2. En la reducción de los derivados clorados, simazina, propazina y atrazina, se han detectado procesos de adsorción de reactivos y productos que dan lugar a pre- y post-ondas (o picos). Además se ha establecido que los herbicidas se adsorben sobre el electrodo de mercurio.
3. Los procesos de reducción de los herbicidas clorados consisten en dos reacciones bieletrónicas, siendo el reactivo de la segunda onda (o pico) el producto obtenido en la primera onda (o pico), que corresponde a la pérdida reductiva de un ion cloruro.
4. Para la primera onda (pico), en medio muy ácido ($\text{pH} < \text{pK}$) la forma protonada en el nitrógeno N1 del herbicida clorado se reduce en un proceso bieletrónico en el que la etapa determinante de la velocidad (e.d.v.) es la protonación del radical producido tras la primera transferencia electrónica. Una segunda transferencia y la salida de un ion cloruro conducen al producto de la reducción.
5. Para la segunda onda (pico), en medio muy ácido ($\text{pH} < \text{pK}$) el herbicida desclorado se reduce en un proceso bieletrónico en el que la e.d.v. es la segunda transferencia electrónica, previamente a la cual se da una reacción de protonación.

6. A $\text{pH} > \text{pK}$ el proceso de reducción de los herbicidas clorados se encuentra precedido por la reacción de protonación de la molécula en el nitrógeno N1. Esta reacción es la responsable de la disminución de la corriente límite y desaparición de la señal a $\text{pH} > 4$.
7. La simazina se adsorbe sobre el electrodo de mercurio formando una capa compacta y con el anillo triazínico paralelo a la superficie del electrodo. La propazina y la atrazina no forman una capa compacta, posiblemente debido a la presencia de los grupos isopropilo en las moléculas.
8. En la reducción de los derivados tiometilados, ametrina, simetrina, prometrina, terbutrina, dimetametrina y desmetrina, se han detectado procesos de adsorción fuerte de reactivos y productos que dan lugar a preondas (o prepicos). Además se ha establecido que los herbicidas se adsorben débilmente sobre el electrodo de mercurio.
9. Los procesos globales de reducción de los herbicidas tiometilados son tetraelectrónicos, siendo el producto final el correspondiente a la pérdida reductiva de un grupo tiometilo y, por tanto, el mismo que para los derivados clorados.
10. A $\text{pH} < 2-3$ el primero de los dos picos de reducción de los herbicidas tiometilados tiene un área mayor que la del segundo, aunque la relación de áreas depende del compuesto estudiado. La dependencia de las áreas y los potenciales de pico con el pH indica que hay un cambio de mecanismo a $\text{pH} > \text{pK}$, donde se dan dos procesos bieletrónicos.
11. A $\text{pH} < 2-3$ los mecanismos de reducción de los herbicidas tiometilados pueden explicarse a través de procesos EC(E) en los que la etapa química en equilibrio corresponde a la pérdida de CH_3SH para dar el derivado con un

hidrógeno en posición 4. La extensión de esta reacción (constante de equilibrio y/o de velocidad) depende del derivado estudiado.

12. A $\text{pH} > \text{pK}$ el herbicida tiometilado se protona en el nitrógeno N1 antes de reducirse. Para el proceso que se da a los potenciales del primer pico, la e.d.v. es la segunda transferencia electrónica irreversible que se da tras la entrada de otro ion H^+ .
13. En el proceso que ocurre a los potenciales del segundo pico de los herbicidas tiometilados intervienen dos iones H^+ , siendo de nuevo la e.d.v. la segunda transferencia electrónica irreversible.
14. La disminución de la intensidad de los picos de los herbicidas tiometilados observada al aumentar el pH es debida a la reacción de protonación del herbicida previa a la reducción que es relativamente lenta, aunque no tanto como en el caso de los derivados clorados.

7. TRABAJOS PUBLICADOS

Trabajos Publicados

EC(EE) process in the reduction of some 2-methylthio-4,6-di(alkylamino)-1,3,5-triazines on mercury electrodes.

M.J. Higuera Camacho, R. Merín Galvín, J.M. Rodríguez Mellado, M. Ruiz Montoya
Electrochemistry Communication 4 (2001) 30-35.

The role of chemical reactions placed between successive electron transfer in the reduction of 2-methylthio-4,6-di(alkylamino)-1,3,5-triazines on mercury electrodes

R. Ortiz, M.J Higuera Camacho, R. Marín Galvín, J.M. Rodríguez Mellado.
Journal of the Electrochemical Society, 148 (10) E419-E426 (2001)

A contribution to the study of the electroreduction of 2-chloro-4,6-di(ethylamino)-1,3,5-triazine (simazine) on mercury electrodes.

M.J. Higuera Camacho, M. Ruiz Montoya, R. Marín Galvín, J.M. Rodríguez Mellado.
Journal of Electroanalytical Chemistry 474 (1999) 174-181

Reductive detoxification of the s-triazine herbicides simazine and propazine at laboratory scale.

R. Marín Galvín, J.M. Rodríguez Mellado, M.J. Higuera Camacho, M. Ruiz Montoya.
Bulletin of Electrochemistry 17(2) February 2001, pp 49-55.

On the electroreduction of 4-chloro-2,6-diisopropylamino-s-triazine (propazine) on mercury electrodes.

M.J. Higuera Camacho, M. Ruiz Montoya, J.M. Rodríguez Mellado.
Electrochemistry Communications 1 (1999) 184-189.

Reductive deactivación of some s-triazine herbicides: prometryne, desmetryne and terbutryne.

R. Marín Galvín, J.M. Rodríguez Mellado, M.J. Higuera Camacho.

J. Serb. Chem. Soc 67 (6) 381-392 (2002).

Contaminación de aguas por herbicidas triazínicos. Estudio electroquímico de la desactivación reductiva de simazina y propazina.

R. Marín Galvín, J.M. Rodríguez Mellado, M.J. Higuera Camacho.

Tecnología del agua, 199 / Abril / 2000. 25-31

8. BIBLIOGRAFIA

Bibliografía

1. Gysin, Chem. And Ind. 31(1962) 1393
2. D.E. Moreland , W.A. Gentner, J.L. Hilton y K.L. Hill, Plant Phisiol. 34 (1959) 432
3. J. Ayele, P. Levavasseur y M. Mazet, J. Water-SRT Aqua 45 (1) (1996) 28
4. G. Durand, R. Alonso y D. Barceló, Quim. Anal. 10 (1991) 157
5. C.D. McPhail y D. Pire, Third North Sea Conference, La Haya 1990
6. R. Gálvez, M. Pedrero, F.J. Manuel de Villena, J.M. Pingarrón y L.M. Polo, Anal. Chim. Acta 273 (1993) 343
7. Fichas Internacionales de Seguridad Química, editado por "Comision of the European Communities", Luxemburgo. Versión traducida editada por el Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo
8. E. L. Kruger y J. R. Coats. ACS Symposium Series Book
9. E. L. Kruger, L. Somasundaram, R. S. Kanwar y J. R. Coats. Environ. Toxicol. Chem. 12 (1993) 1959
10. C.M. Switzer y W.E. Rauser, Proceeding of Northeastern Weed Control Conference 14 (1960) 329
11. M. Roger. Tribune de l'éau 569(3) (1994) 45
12. W. F. Ritter, R. W. Scarborough y A. M. Chirnside, J, Contaminat. Hidrology 15(1-2) (1994) 73
13. D. W. Kolpin y E. M. Thurman. U.S. Geological Survey Circular 1120-G. Denver (1993)

14. D. W. Kolpin, E. M. Thurman y D. A. Goolsby. *Environ. Toxicol. Chem.* 30(1) (1996) 335
15. J. Rivera, D. Fraisse, F. Ventura, J. Caixach, A. Figueras y J. Guardiola. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 328 (1987) 577
16. C. D. Adams y S. J. Randtke. *Environ. Sci. Technol.* 2226 (1992) 2218
17. E. Pelizzeti, V. Maurino, C. Minero, V. Carlin, E. Parmauro, O. Zerbinati y M. Tosato. *Environ. Sci. Technol.* 24 (1990) 1559
18. F. J. Beltran, G. Ovejero y B. Acedo. *Wat. Res.* 27 (1993) 1013
19. R. A. Larson, M. B. Schlauch y K. A. Marley. *J. Agric. Food Chem.* 39 (1991) 2057
20. M. A. Scott, W. J. Hickey y R. F. Harris. *Environ. Sci. Technol.* 29 (1995) 2083
21. D. P. Hessler, V. Gorenflo y F. H. Fimmel. *J. Water-SRT Aqua* 42 (1) (1993) 8
22. F. P. Bourguine, J. I. Chapman, H. Kerai, J. L. Dival, J. G. Green y D. Hamilton, J. Viwen 9 (1995) 417
23. J. Skopalová y M. Kotoucek. *Fresenius J. Anal. Chem.* 351 (1995) 650
24. L. M. Ignjatovic, D. A. Markovic, D. S. Veselinovic y B. R. Besic. *Electroanal.* 5 (1993) 529
25. Tomlin, C. (ed.) 2000, *The Pesticide Manual*, 12th ed. British Crop Protection Council, The Royal Society of Chemistry, London, UK
26. J. M. Rodríguez Mellado, M. Blázquez, M. Domínguez y J. J. Ruiz, *J. Electroanal. Chem.* 195 (1985) 263
27. J. M. Rodríguez Mellado, M. Blázquez y M. Domínguez, *J. Electroanal. Chem.* 201 (1986) 237
28. J. M. Rodríguez Mellado, M. Blázquez y M. Domínguez, *Comput. Chem.* 12 (1988) 257
29. C. P. Andrieux, L. Nadjo y J. M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.* 26 (1970) 147

30. J.C. Imbeaux y J.M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.* 44 (1973)169
31. L. Nadjo, J.M. Savéant y D. Tessier , *J. Electroanal. Chem.* 61(1975) 251 65(1975) 57, 77 (1977) 225
32. M. Grenness, K.B. Oldham, *Anal. Chem.* 44(1972)1121
33. M. Goto y K. B. Oldham, *Anal. Chem.* 46 (1974) 1522
34. A . Neudeck y J. Dittrich, *J. Electroanal. Chem.* 264 (1989) 91
35. L. Camacho, J.M. Rodríguez Mellado y J.J. Ruíz, *Electroanal. Chem.* 14 (1983) 279
36. J. M. Rodríguez Mellado y R. Marín Galvín, *Electrochim. Acta*, 35 (1990) 845
37. R. Pérez, R. Marín, J.M. Rodríguez Mellado; *Collect. Czech. Commun* 67 (2002) 429
38. R.M. Wopschall y I. Shain, *Anal. Chem.* 39 (1967) 1514
39. R.S. Nicholson y I. Shain, *Anal. Chem.* 36 (1964) 706
40. P. Andrieux, L. Nadjo y J. M.Savéant, *J. Electroanal. Chem.* 42 (1973) 223
41. L. Nadjo y J. M.Savéant, *J. Electroanal. Chem.* 137 (1982) 149
42. J. E. Cosano, A. M. Heras, L. Camacho, J. L. Avila y J. M. Rodríguez Mellado, *J. Electroanal. Chem.* 195 (1985) 321.
43. E. Muñoz, L. Camacho, J. L. Avila, A. M. Heras y J. J. Ruiz, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 96 (1987) 255.
44. A. M. Heras, E. Muñoz, J. L. Avila y L. Camacho, *Electrochim. Acta.* 32 (1987) 1495.
45. J.M Rodríguez Mellado, M. Blázquez, M. Domínguez,, *J. Electroanal. Chem.* 241 (1988) 291
46. J. Koutecky, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 18 (1953) 59726
47. M. J. Higuera, M. Ruiz Montoya, R. Marín Galvín y J. M. Rodríguez Mellado, *J. Electroanal. Chem.*, 474, 174 (1999)

-
48. J. M. Rodríguez Mellado, *Electrochem. Commun.*, 2, 612 (2000), y referencias citadas
49. M. J. Higuera, M. Ruiz Montoya y J. M. Rodríguez Mellado, *Electrochem. Commun.*, 1, 184 (1999)
50. J. Skopalová, K. Lemr, M. Kotoucek, L. Cap y P. Ondra, *Electroanalysis*, 10, 331 (1998)
51. J. M. Rodríguez Mellado y R. Marín Galvín, *J. Electroanal. Chem.*, 267, 221 (1989)
52. J. Koutecky, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 18, 597 (1953)
53. D. S. Owens y P. E. Sturrock, *Anal. Chim. Acta*, 188, 269 (1986)